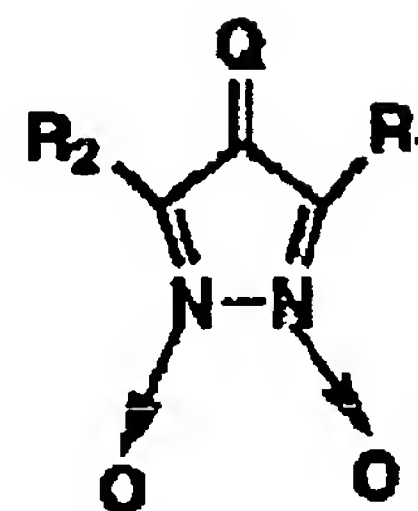


**ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR****Publication number:** JP9319110**Publication date:** 1997-12-12**Inventor:** HAYATA HIROFUMI; KINOSHITA AKIRA; SHIBATA TOYOKO; SUZUKI TOMOKO; WATANABE KAZUMASA; HAI GENKO**Applicant:** KONISHIROKU PHOTO IND**Classification:****- international:** **G03G5/06; G03G5/06;** (IPC1-7): G03G5/06; G03G5/06**- european:****Application number:** JP19960132074 19960527**Priority number(s):** JP19960132074 19960527[Report a data error here](#)**Abstract of JP9319110**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an electrophotographic photoreceptor having high sensitivity and low residual potential, undergoing no changed in these characteristics even after repeated use and excellent in durability by incorporating a specified compd. as an electric charge transferring material into a photosensitive layer. **SOLUTION:** This electrophotographic photoreceptor has a photosensitive layer contg. a compd. represented by the formula as an electric charge transferring material. In the formula, each of R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> is H, an optionally substd. alkyl or an optionally substd. aryl, Q is =C(CN)<sub>2</sub>, =O, =C(CO<sub>2</sub> R)<sub>2</sub>, =C(CN)(CO<sub>2</sub> R') or =N(CR) and each of R and R' is an optionally substd. alkyl or an optionally substd. aryl. An electron transferring layer is formed by dissolving or dispersing the electron transferring material, optionally together with a resin binder, in a proper solvent, applying the resultant soln. by means of an applicator, a bar coater, a dip coater, etc., and drying it. The resin binder is, e.g. polystyrene, acrylic resin or methacrylic resin.



---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-319110

(43) 公開日 平成9年(1997)12月12日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 5/06	3 1 6		G 0 3 G 5/06	3 1 6 A
	3 1 4			3 1 4 A
				3 1 4 Z
	3 1 5			3 1 5 Z

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 49 頁)

(21) 出願番号 特願平8-132074

(22) 出願日 平成8年(1996)5月27日

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 早田 裕文

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 木下 昭

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 芝田 豊子

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

最終頁に続く

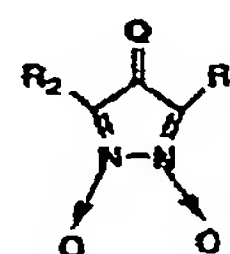
(54) 【発明の名称】 電子写真感光体

(57) 【要約】 (修正有)

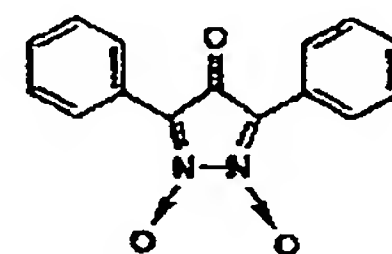
【課題】 電子輸送能を有する新規な本発明の電子輸送物質を用いて高感度且つ残留電位が小さく、更に繰り返し使用してもそれらの特性が変化しない耐久性に優れた電子写真感光体を提供する。

【解決手段】 導電性支持体上に感光層を設けた電子写真感光体において、感光層に電荷輸送物質として下記式(1)～(4)などで表される化合物を含有する電子写真感光体。

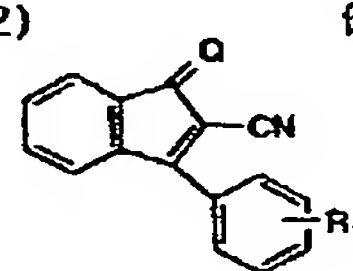
(1)



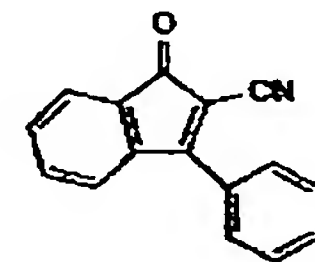
例えば



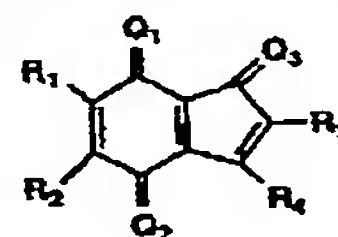
(2)



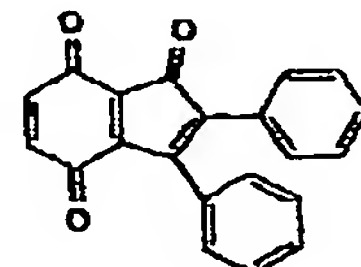
例えば



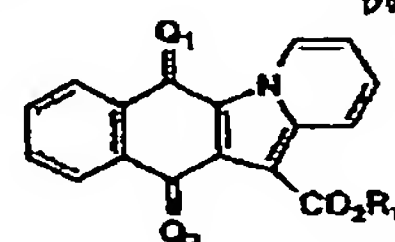
(3)



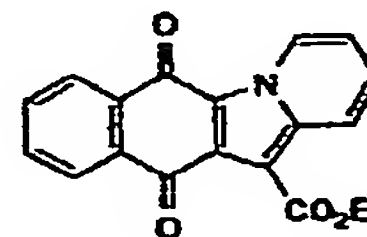
例えば



(4)



例えば

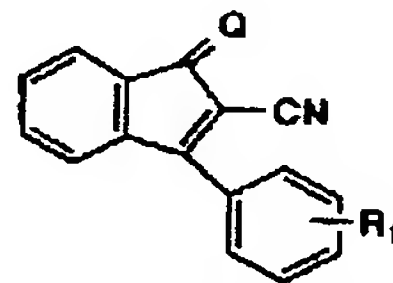
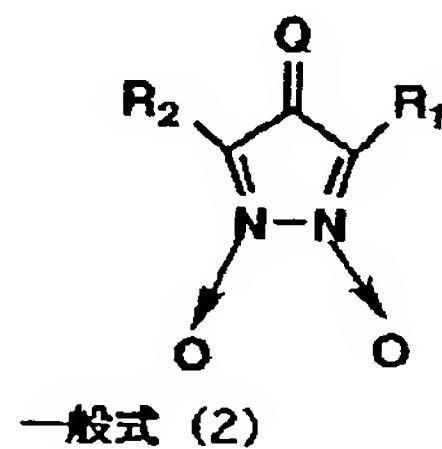


## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持体上に感光層を設けた電子写真感光体において、前記感光層に電荷輸送物質として下記一般式(1)で表される化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【化1】

## 一般式(1)

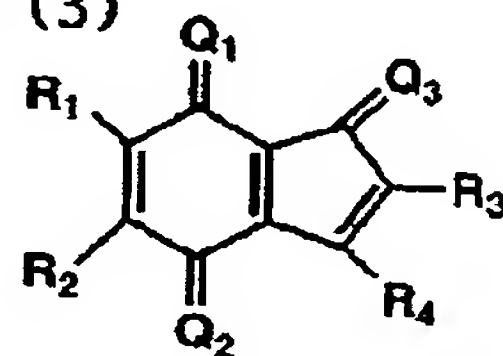


(式中、 $R_1$ は水素原子、各々置換、無置換のアルキル基、アリール基を表し、 $Q$ は、 $=C(CN)_2$ 、 $=O$ 、 $=C(CO_2R)_2$ 、 $=C(CN)(CO_2R')$ 、 $=N(CN)$ を表す。 $R$ 、 $R'$ は各々置換、無置換のアルキル基、アリール基を表す。)

【請求項3】 導電性支持体上に感光層を設けた電子写真感光体において、前記感光層に電荷輸送物質として下記一般式(3)で表される化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

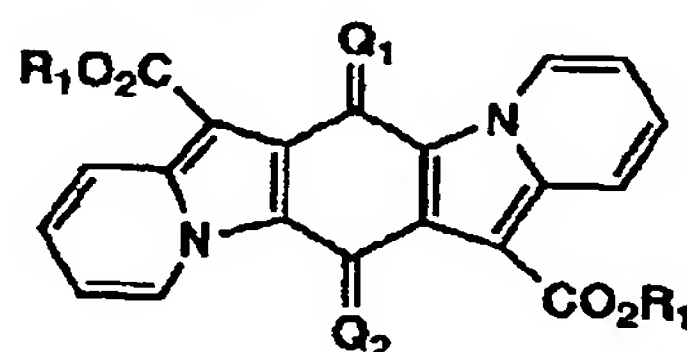
【化3】

## 一般式(3)



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ は水素原子、各々置換、無置換のアルキル基、アリール基を表し、 $R_3$ 、 $R_4$ は各々置換、無置換のアリール基を表す。又、 $Q_1$ 、 $Q_2$ 、 $Q_3$ は、 $=C(CN)_2$ 、 $=O$ 、 $=C(CO_2R)_2$ 、 $=C(CN)(CO_2R')$ 、 $=N(CN)$ を表す。 $R$ 、 $R'$ は各々

## 一般式(5) (5)-1



(式中、 $R_1$ は各々置換、無置換のアルキル基、アリー

(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ は水素原子、各々置換、無置換のアルキル基、アリール基を表し、 $Q$ は、 $=C(CN)_2$ 、 $=O$ 、 $=C(CO_2R)_2$ 、 $=C(CN)(CO_2R')$ 、 $=N(CN)$ を表す。 $R$ 、 $R'$ は各々置換、無置換のアルキル基、アリール基を表す。)

【請求項2】 導電性支持体上に感光層を設けた電子写真感光体において、前記感光層に電荷輸送物質として下記一般式(2)で表される化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

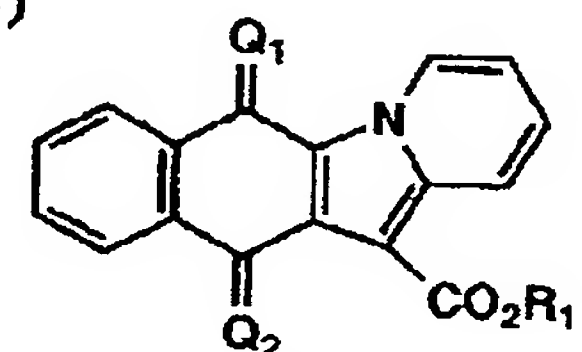
【化2】

置換、無置換のアルキル基、アリール基を表す。)

【請求項4】 導電性支持体上に感光層を設けた電子写真感光体において、前記感光層に電荷輸送物質として下記一般式(4)で表される化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【化4】

## 一般式(4)

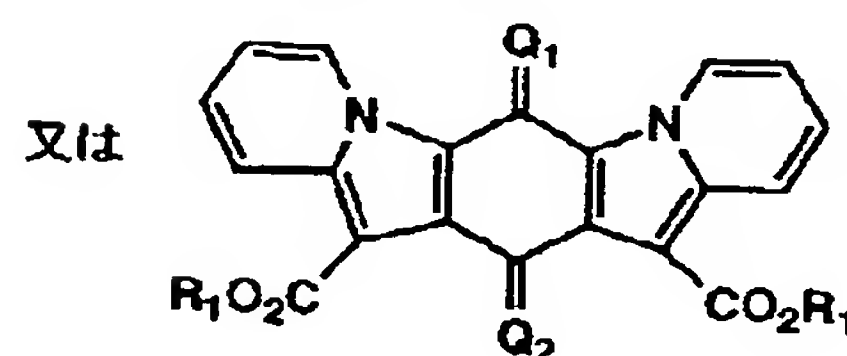


(式中、 $R_1$ は各々置換、無置換のアルキル基、アリール基を表し、 $Q_1$ 、 $Q_2$ は、 $=C(CN)_2$ 、 $=O$ 、 $=C(CO_2R)_2$ 、 $=C(CN)(CO_2R')$ 、 $=N(CN)$ を表す。 $R$ 、 $R'$ は各々置換、無置換のアルキル基、アリール基を表す。)

【請求項5】 導電性支持体上に感光層を設けた電子写真感光体において、前記感光層に電荷輸送物質として下記一般式(5)で表される化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【化5】

## (5)-2



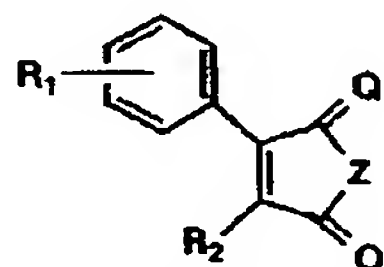
ル基を表し、 $Q_1$ 、 $Q_2$ は、 $=C(CN)_2$ 、 $=O$ 、 $=C$

( $\text{CO}_2\text{R}$ )<sub>2</sub>、 $=\text{C}(\text{CN})(\text{CO}_2\text{R}')$ 、 $=\text{N}(\text{CN})$ を表す。R、R'は各々置換、無置換のアルキル基、アリール基を表す。)

【請求項6】 導電性支持体上に感光層を設けた電子写真感光体において、前記感光層に電荷輸送物質として下記一般式(6)で表される化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【化6】

一般式(6)

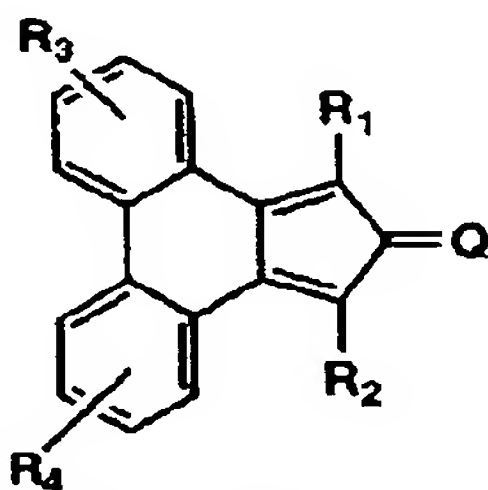


(式中、R<sub>1</sub>は水素原子、各々置換、無置換のアルキル基、アリール基を表し、R<sub>2</sub>は水素原子、CN基、置換、無置換のアルキル基を表す。Zは酸素原子、NR<sub>3</sub>(R<sub>3</sub>は水素原子、各々置換、無置換のアルキル基、アリール基を表す)、もしくはN(CO<sub>2</sub>R')を表す。ただし、R'は各々置換、無置換のアルキル基、アリール基を表す。)

【請求項7】 導電性支持体上に感光層を設けた電子写真感光体において、前記感光層に電荷輸送物質として下記一般式(7)で表される化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【化7】

一般式(7)

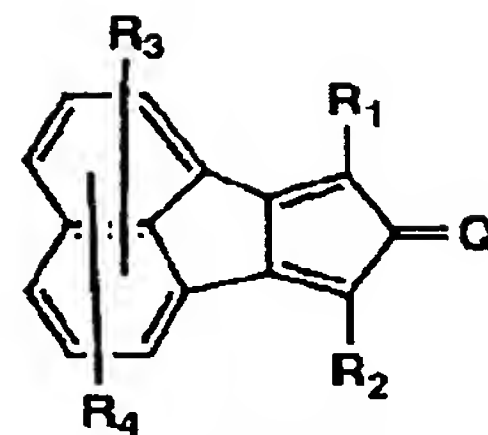


(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、各々置換、無置換のフェニル基、アルキル基、エステル基を表し、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は、各々置換、無置換のアルキル基、アルコキシ基、アラルキル基、アリール基、又は各々置換、無置換のアルキルアミン基、ハロゲン化アルキル基、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基を表す。Qは、酸素原子、C(CN)<sub>2</sub>、C(CO<sub>2</sub>R<sub>5</sub>)<sub>2</sub>、C(CN)(CO<sub>2</sub>R<sub>5</sub>)、N-CN、N-CO<sub>2</sub>R<sub>5</sub>を表す。R<sub>5</sub>は、置換、無置換のアルキル基、置換、無置換アリール基を表す。)

【請求項8】 導電性支持体上に感光層を設けた電子写真感光体において、前記感光層に電荷輸送物質として下記一般式(8)で表される化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【化8】

一般式(8)

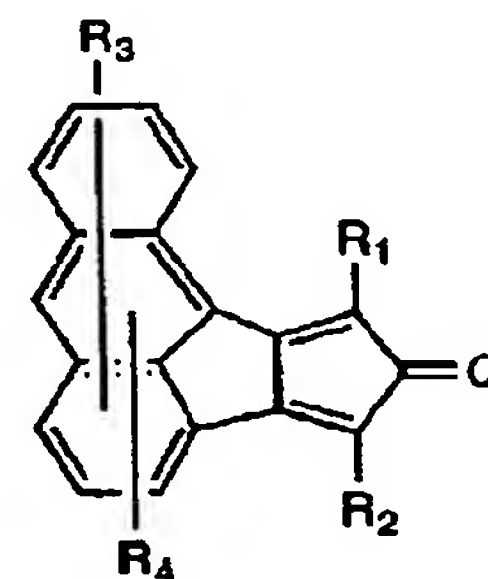


(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、各々置換、無置換のフェニル基、アルキル基、エステル基を表し、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は、各々置換、無置換のアルキル基、アルコキシ基、アラルキル基、アリール基、各々置換、無置換のアルキルアミン基、ハロゲン化アルキル基、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基などを表す。Qは、酸素原子、C(CN)<sub>2</sub>、C(CO<sub>2</sub>R<sub>5</sub>)<sub>2</sub>、C(CN)(CO<sub>2</sub>R<sub>5</sub>)、N-CN、N-CO<sub>2</sub>R<sub>5</sub>を表す。R<sub>5</sub>は、各々置換、無置換のアルキル基、アリール基を表す。)

【請求項9】 導電性支持体上に感光層を設けた電子写真感光体において、前記感光層に電荷輸送物質として下記一般式(9)で表される化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【化9】

一般式(9)

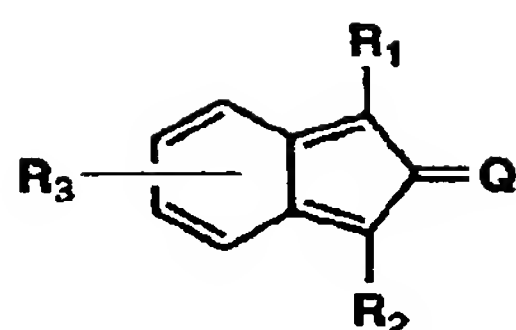


(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、各々置換、無置換のフェニル基、アルキル基、エステル基を表し、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は、各々置換、無置換のアルキル基、アルコキシ基、アラルキル基、アリール基、各々置換、無置換のアルキルアミン基、ハロゲン化アルキル基、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基などを表す。Qは、酸素原子、C(CN)<sub>2</sub>、C(CO<sub>2</sub>R<sub>5</sub>)<sub>2</sub>、C(CN)(CO<sub>2</sub>R<sub>5</sub>)、N-CN、N-CO<sub>2</sub>R<sub>5</sub>を表す。R<sub>5</sub>は、各々置換、無置換のアルキル基、アリール基を表す。)

【請求項10】 導電性支持体上に感光層を設けた電子写真感光体において、前記感光層に電荷輸送物質として下記一般式(10)で表される化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【化10】

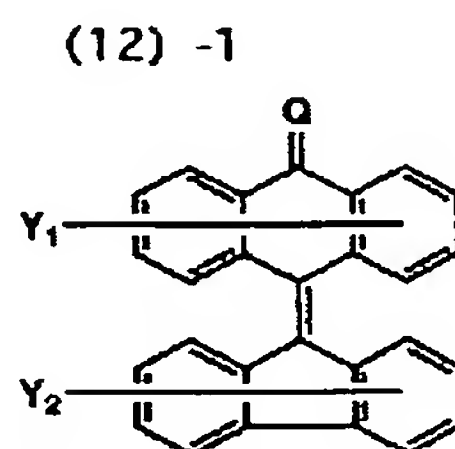
## 一般式 (10)



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ は、各々置換、無置換のフェニル基、アルキル基、エステル基を表し、 $R_3$ は、各々置換、無置換のアルキル基、アルコキシ基、アラルキル基、アリール基、各々置換、無置換のアルキルアミン基、ハロゲン化アルキル基、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基などを表す。 $Q$ は、酸素原子、 $C(CN)_2$ 、 $C(CO_2R_4)_2$ 、 $C(CN)(CO_2R_4)$ 、 $N-CN$ 、 $N-CO_2R_4$ を表す。 $R_4$ は、各々置換、非置換のアルキル基、アリール基を表す。)

【請求項11】 導電性支持体上に感光層を設けた電子写真感光体において、前記感光層に電荷輸送物質として下記一般式(11)で表される化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

## 一般式 (12)

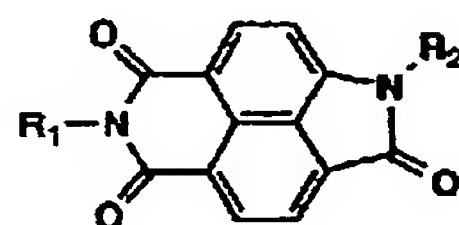


(式中、 $Q$ は酸素原子、 $=C(CN)_2$ 、 $=C(CO_2R)(CO_2R')$ 、 $=CCN(CO_2R)$ 、 $=C(CN)COR$ 、 $=NCN$ または、 $=C(CN)R''$ を表す。 $R$ 、 $R'$ 、 $R''$ は各々置換または未置換のアルキル基またはアリール基を表し、 $Y_1$ 、 $Y_2$ は水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、ハロゲン原子、エステル基、またはアミド基を表す。)

【請求項13】 導電性支持体上に感光層を設けた電子写真感光体において、前記感光層に電荷輸送物質として下記一般式(13)で表される化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

## 【化13】

## 一般式 (13)

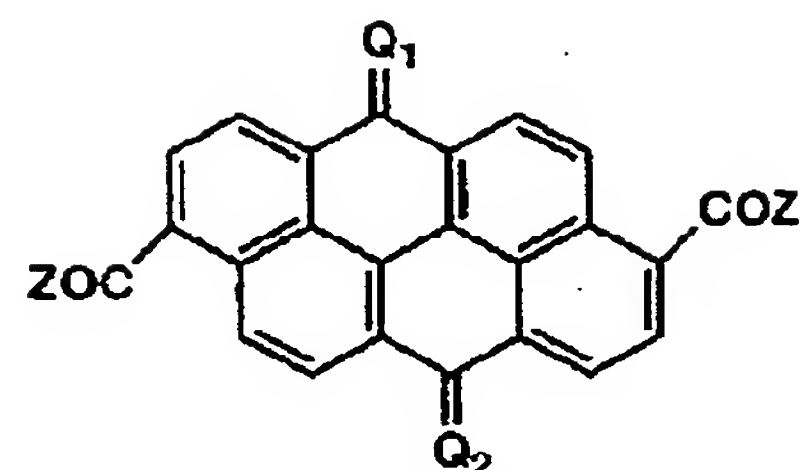


(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ は各々置換、無置換のアルキル基、アリール基、複素環基を表す。)

【請求項14】 導電性支持体上に感光層を設けた電子写真感光体において、前記感光層に電荷輸送物質として下記一般式(14)で表される化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

## 【化11】

## 一般式 (11)

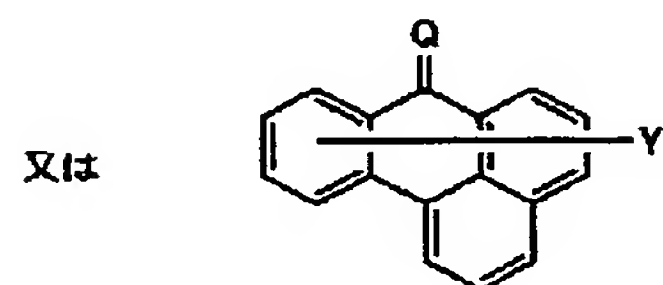


(式中、 $Q_1$ 、 $Q_2$ は酸素原子、 $=C(CN)_2$ 、 $=C(CO_2R)(CO_2R')$ 、 $=CCN(CO_2R)$ 、 $=C(CN)COR$ 、 $=NCN$ または、 $=C(CN)R''$ を表し、 $R$ 、 $R'$ 、 $R''$ は各々置換または未置換のアルキル基またはアリール基を表す。)

【請求項12】 導電性支持体上に感光層を設けた電子写真感光体において、前記感光層に電荷輸送物質として下記一般式(12)で表されるアンスロン誘導体化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

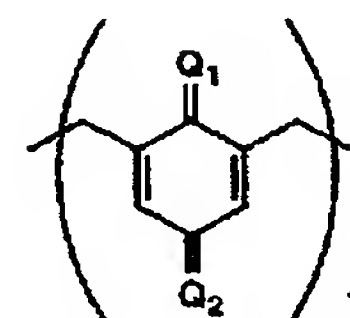
## 【化12】

## (12) -2



## 【化14】

## 一般式 (14)



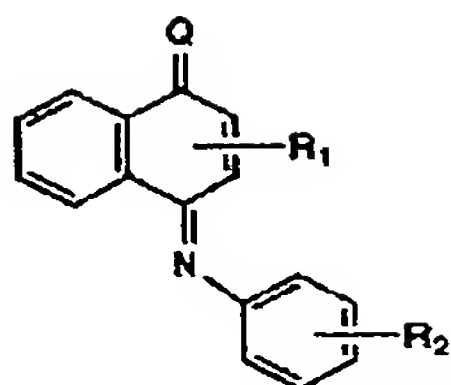
(式中、 $Q_1$ 、 $Q_2$ は、 $=O$ 、 $=C(CN)_2$ 、 $=C(CO_2R_1)_2$ 、 $=C(CN)(CO_2R_1)$ 、 $=NCO_2R_1$ 、 $=NCN$ を表す。 $R_1$ は、置換のアルキル基、アリール基、複素環基、又は各々置換、無置換のアルキルアミノ基、アリールアミノ基、アシルアミノ基を表す。)

【請求項15】 導電性支持体上に感光層を設けた電子写真感光体において、前記感光層に電荷輸送物質として下記一般式(15)で表される化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

## 【化15】



## 一般式 (15)



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ は、水素原子、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、ニトロ基、シアノ基、又は各々置換、無置換のアルキル基、エステル基を表す。 $Q$ は、酸素原子、 $C(CN)_2$ 、 $C(CO_2R_5)_2$ 、 $C(CN)(CO_2R_5)$ 、 $N-CN$ 、 $N-CO_2R_5$ を表す。 $R_5$ は、各々置換、無置換のアルキル基、アリール基を表す。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、静電潜像を形成させるための電子写真感光体に関する。詳しくは、電子輸送能を有する化合物を含有する層を有する電子写真感光体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、電子写真感光体としては、セレン、酸化亜鉛、硫化カドミウム、シリコン等の無機光導電性化合物を主成分とする感光層を有する無機感光体が広く用いられてきた。しかし、これらは感度、熱安定性、耐湿性、耐久性等において必ずしも満足し得る物でなく、また無機感光体では感光体中に人体に有害な物質を含むものが多く、廃棄に際しての問題がある。

【0003】これらの無機感光体の持つ欠点を克服する目的で様々な有機光導電性化合物を主成分とする感光層を有する有機感光体の研究・開発が近年盛んに行われている。特に電荷発生機能と電荷輸送機能とを異なる物質にそれぞれ分担させた機能分離型の感光体は、それぞれの材料を広い範囲から選択する事が出来任意の性能を有する感光体を比較的容易に作成し得る事から多くの研究が成されており、一部実用に供されている物がある。たとえばUSP3,871,882号の電荷発生層としてペリレン誘導体、電荷輸送層にオキサジアゾール誘導体を用いた物、また特開昭55-84943号には電荷発生物質にジスチルベンゼン系ビスアゾ化合物、電荷輸送物質にヒドラゾン化合物を用いた物などが知られている。

【0004】このように電荷輸送能を有する物質としては、ピラゾリン、ヒドラゾン、トリフェニルアミン誘導体のような化合物が知られている。これらはどれも正孔輸送能を有する物質であり、電荷発生物質を含む層を下層とし電荷輸送物質を含む層を上層とした機能分離型の感光体の場合、感光体の表面を負に帯電させる方式をとる必要がある。このため、従来無機感光体に広く用いられてきた負帯電性の現像剤の利用が出来ない。また感光体をコロナ放電により帯電させるときに生じるオゾンの

発生量が無機感光体で行われた正帯電に比べて多いなどの欠点がある。特にオゾンの発生量が多い事はそれに起因する感光体の劣化に加え、人体・環境に与える影響の点でも問題である。

【0005】有機感光体を用いた正帯電方式の感光体としては、従来の正孔輸送物質を用いて電荷発生層を上層とし電荷輸送層を下層とした逆層構成の感光体、電荷発生物質と電荷輸送物質を同一層に含有する単層構成の感光体などが研究されている。しかし、耐久性、環境特性などの点に於いて高速機に対応できる十分な性能を有する物が得られていない。

【0006】そこで上記のような問題を解決するために、電荷輸送物質として電子輸送能を有する物質を電荷輸送層に適用する事が求められている。現在までに電子輸送物質としては2,4,7-トリニトロフルオレノンが知られているが、この物質は溶媒、バインダーに用いられるポリマーとの溶解性、相溶性が充分でなく、実際の感光層を構成するときには十分な特性を有していない。また発ガン性を有する事からもその使用は中止されている。

【0007】その他、近年電子受容性構造に溶解性基を導入したいくつかの電子輸送物質が提案されている。例えば特開平1-206349号、特開平2-135362号、特開平2-214866号、特開平3-290666号、“Japan Hard Copy '92”論文集、P173(1992)を挙げる事が出来る。しかしながら、何れの化合物に於いても既存の電荷発生物質との組み合わせに於いて感度、電位特性が充分な物でなく、実用上問題を有するのが現状である。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記問題点に鑑み、電子輸送能を有する電子輸送物質を用いて高感度且つ残留電位が小さく、更に繰り返し使用してもそれらの特性が変化しない耐久性に優れた電子写真感光体を提供する事にある。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】発明者等は以上の目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の一般式(1)～(15)で示される化合物が電子写真感光体の優れた有効成分として働き得る事を見だし、本発明を完成したものである。すなわち本発明の上記の目的は、導電性支持体上に一般式(1)～(15)で示される電子輸送物質の何れかを含有する感光層を有する電子写真感光体を用いる事により達成する事が出来る。

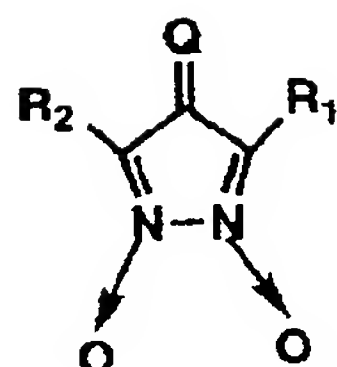
【0010】すなわち、下記構成の何れかを採ることによって達成される。

【0011】(1) 導電性支持体上に感光層を設けた電子写真感光体において、前記感光層に電荷輸送物質として下記一般式(1)で表される化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【0012】

【化16】

一般式 (1)



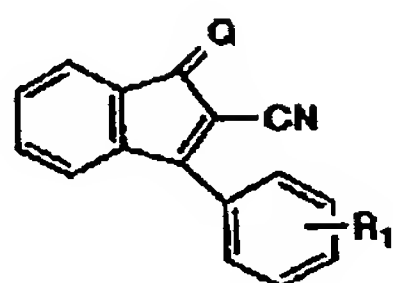
【0013】(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ は水素原子、各々置換、無置換のアルキル基、アリール基を表し、 $Q$ は、 $=C(CN)_2$ 、 $=O$ 、 $=C(CO_2R)_2$ 、 $=C(CN)(CO_2R')$ 、 $=N(CN)$ を表す。 $R$ 、 $R'$ は各々置換、無置換のアルキル基、アリール基を表す。)

(2) 導電性支持体上に感光層を設けた電子写真感光体において、前記感光層に電荷輸送物質として下記一般式(2)で表される化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【0014】

【化17】

一般式 (2)



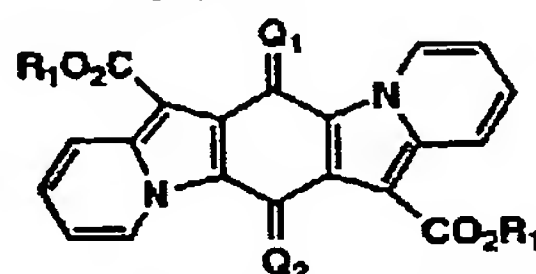
【0015】(式中、 $R_1$ は水素原子、各々置換、無置換のアルキル基、アリール基を表し、 $Q$ は、 $=C(CN)_2$ 、 $=O$ 、 $=C(CO_2R)_2$ 、 $=C(CN)(CO_2R')$ 、 $=N(CN)$ を表す。 $R$ 、 $R'$ は各々置換、無置換のアルキル基、アリール基を表す。)

(3) 導電性支持体上に感光層を設けた電子写真感光体において、前記感光層に電荷輸送物質として下記一般式(3)で表される化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【0016】

【化18】

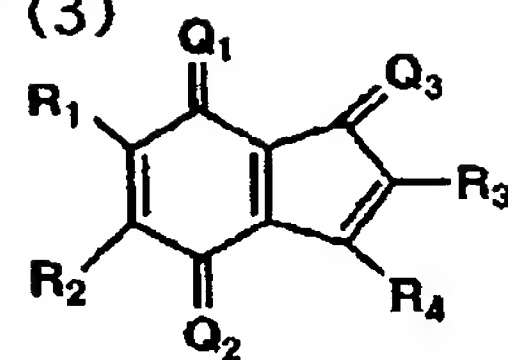
一般式 (5) (5) -1



【0021】(式中、 $R_1$ は各々置換、無置換のアルキル基、アリール基を表し、 $Q_1$ 、 $Q_2$ は、 $=C(CN)_2$ 、 $=O$ 、 $=C(CO_2R)_2$ 、 $=C(CN)(CO_2R')$ 、 $=N(CN)$ を表す。 $R$ 、 $R'$ は各々置換、無置換のアルキル基、アリール基を表す。)

(6) 導電性支持体上に感光層を設けた電子写真感光体において、前記感光層に電荷輸送物質として下記一般式(6)で表される化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

一般式 (3)



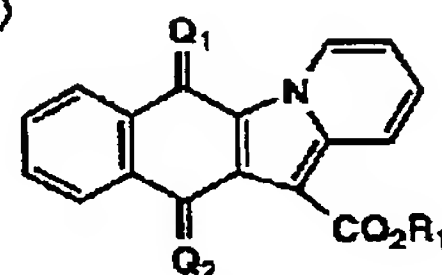
【0017】(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ は水素原子、各々置換、無置換のアルキル基、アリール基を表し、 $R_3$ 、 $R_4$ は各々置換、無置換のアリール基を表す。又、 $Q_1$ 、 $Q_2$ 、 $Q_3$ は、 $=C(CN)_2$ 、 $=O$ 、 $=C(CO_2R)_2$ 、 $=C(CN)(CO_2R')$ 、 $=N(CN)$ を表す。 $R$ 、 $R'$ は各々置換、無置換のアルキル基、アリール基を表す。)

(4) 導電性支持体上に感光層を設けた電子写真感光体において、前記感光層に電荷輸送物質として下記一般式(4)で表される化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【0018】

【化19】

一般式 (4)



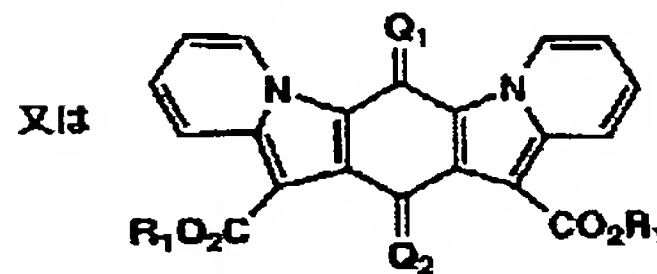
【0019】(式中、 $R_1$ は各々置換、無置換のアルキル基、アリール基を表し、 $Q_1$ 、 $Q_2$ は、 $=C(CN)_2$ 、 $=O$ 、 $=C(CO_2R)_2$ 、 $=C(CN)(CO_2R')$ 、 $=N(CN)$ を表す。 $R$ 、 $R'$ は各々置換、無置換のアルキル基、アリール基を表す。)

(5) 導電性支持体上に感光層を設けた電子写真感光体において、前記感光層に電荷輸送物質として下記一般式(5)で表される化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【0020】

【化20】

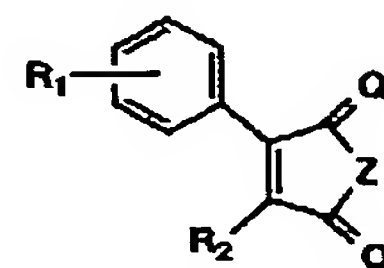
(5) -2



【0022】

【化21】

一般式 (6)



【0023】(式中、 $R_1$ は水素原子、各々置換、無置換のアルキル基、アリール基を表し、 $R_2$ は水素原子、



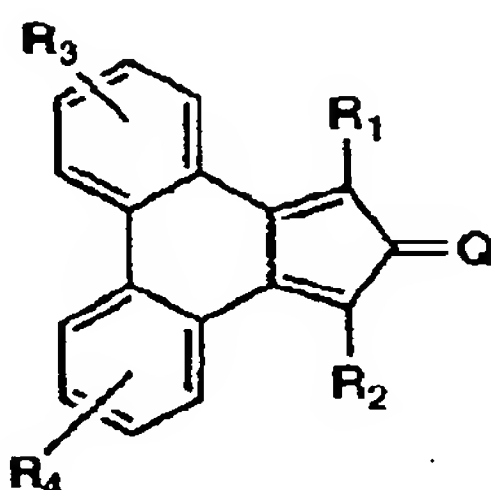
CN基、置換、無置換のアルキル基を表す。Zは酸素原子、NR<sub>5</sub> (R<sub>5</sub>は水素原子、各々置換、無置換のアルキル基、アリール基を表す)、もしくは=N(CO<sub>2</sub>R<sub>5</sub>)を表す。ただし、R<sub>5</sub>は各々置換、無置換のアルキル基、アリール基を表す。)

(7) 導電性支持体上に感光層を設けた電子写真感光体において、前記感光層に電荷輸送物質として下記一般式(7)で表される化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体

【0024】

【化22】

### 一般式(7)



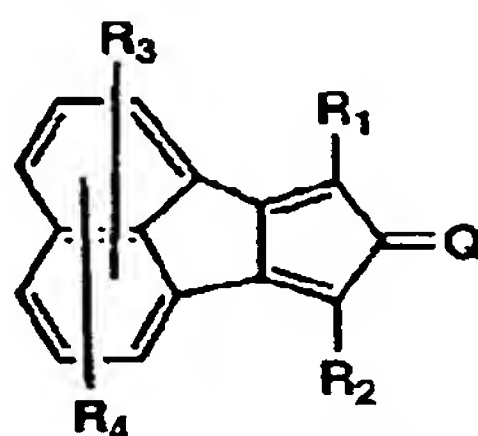
【0025】(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、各々置換、無置換のフェニル基、アルキル基、エステル基を表し、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は、各々置換、無置換のアルキル基、アルコキシ基、アラルキル基、アリール基、又は各々置換、無置換のアルキルアミン基、ハロゲン化アルキル基、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基を表す。Qは、酸素原子、C(CN)<sub>2</sub>、C(CO<sub>2</sub>R<sub>5</sub>)<sub>2</sub>、C(CN)(CO<sub>2</sub>R<sub>5</sub>)、N-CN、N-CO<sub>2</sub>R<sub>5</sub>を表す。R<sub>5</sub>は、置換、無置換のアルキル基、置換、無置換アリール基を表す。)

(8) 導電性支持体上に感光層を設けた電子写真感光体において、前記感光層に電荷輸送物質として下記一般式(8)で表される化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【0026】

【化23】

### 一般式(8)



【0027】(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、各々置換、無置換のフェニル基、アルキル基、エステル基を表し、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は、各々置換、無置換のアルキル基、アルコキシ基、アラルキル基、アリール基、各々置換、無置換のアルキルアミン基、ハロゲン化アルキル基、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基などを表す。Qは、酸素原

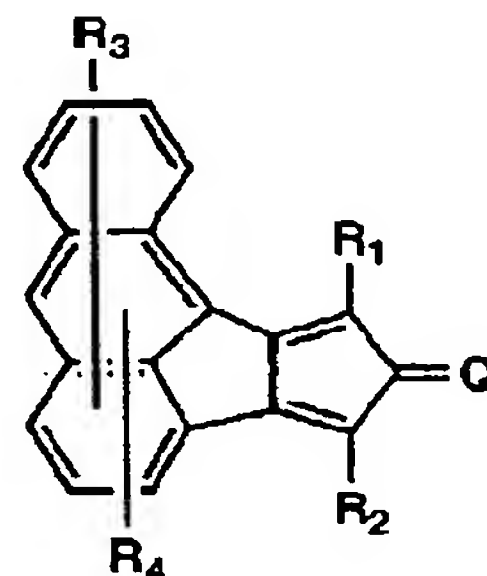
子、C(CN)<sub>2</sub>、C(CO<sub>2</sub>R<sub>5</sub>)<sub>2</sub>、C(CN)(CO<sub>2</sub>R<sub>5</sub>)、N-CN、N-CO<sub>2</sub>R<sub>5</sub>を表す。R<sub>5</sub>は、各々置換、無置換のアルキル基、アリール基を表す。)

(9) 導電性支持体上に感光層を設けた電子写真感光体において、前記感光層に電荷輸送物質として下記一般式(9)で表される化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【0028】

【化24】

### 一般式(9)



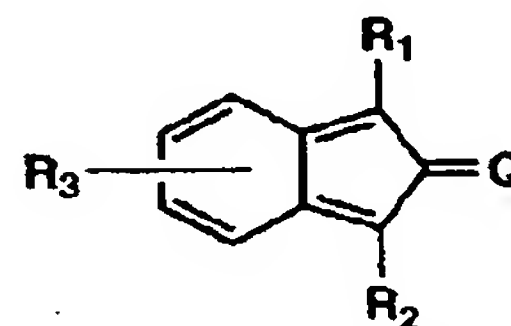
【0029】(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、各々置換、無置換のフェニル基、アルキル基、エステル基を表し、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は、各々置換、無置換のアルキル基、アルコキシ基、アラルキル基、アリール基、各々置換、無置換のアルキルアミン基、ハロゲン化アルキル基、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基などを表す。Qは、酸素原子、C(CN)<sub>2</sub>、C(CO<sub>2</sub>R<sub>5</sub>)<sub>2</sub>、C(CN)(CO<sub>2</sub>R<sub>5</sub>)、N-CN、N-CO<sub>2</sub>R<sub>5</sub>を表す。R<sub>5</sub>は、各々置換、無置換のアルキル基、アリール基を表す。)

(10) 導電性支持体上に感光層を設けた電子写真感光体において、前記感光層に電荷輸送物質として下記一般式(10)で表される化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【0030】

【化25】

### 一般式(10)



【0031】(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、各々置換、無置換のフェニル基、アルキル基、エステル基を表し、R<sub>3</sub>は、各々置換、無置換のアルキル基、アルコキシ基、アラルキル基、アリール基、各々置換、無置換のアルキルアミン基、ハロゲン化アルキル基、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基などを表す。Qは、酸素原子、C(CN)<sub>2</sub>、C(CO<sub>2</sub>R<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、C(CN)(CO<sub>2</sub>R<sub>4</sub>)、N-CN、N-CO<sub>2</sub>R<sub>4</sub>を表す。R<sub>4</sub>は、各々置換、非置換のアルキル基、アリール基を表す。)

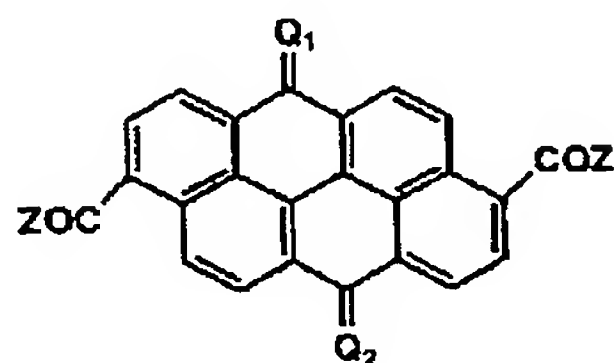
(11) 導電性支持体上に感光層を設けた電子写真感

光体において、前記感光層に電荷輸送物質として下記一般式(11)で表される化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【0032】

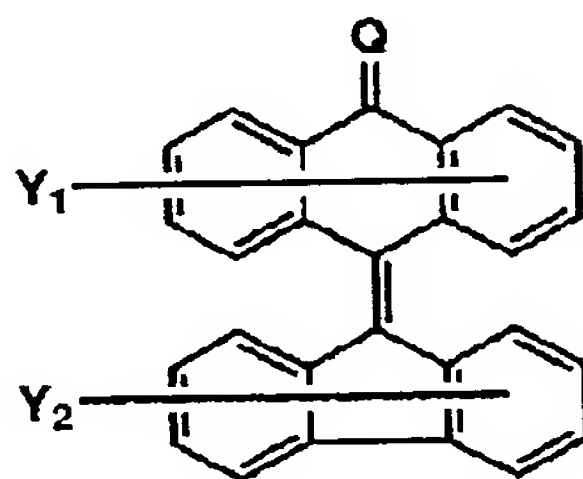
【化26】

一般式(11)



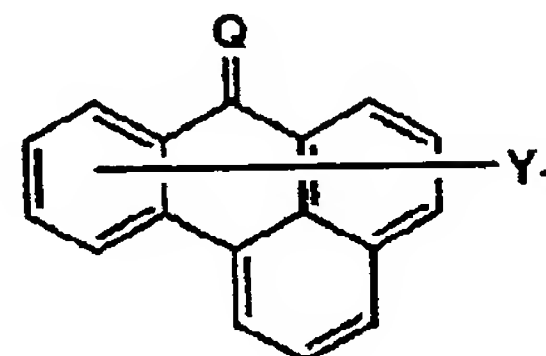
一般式(12)

(12)-1

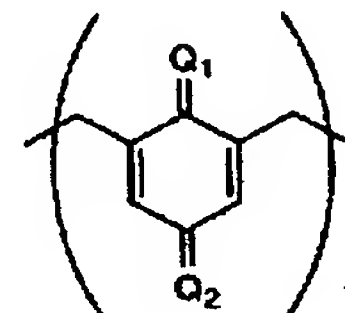


(12)-2

又は



一般式(14)



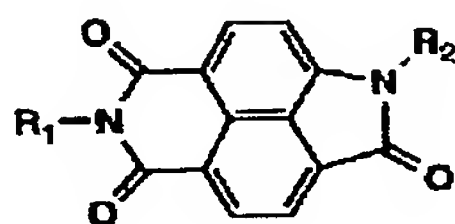
【0035】(式中、Qは酸素原子、 $=C(CN)_2$ 、 $=C(CO_2R)(CO_2R')$ 、 $=CCN(CO_2R)$ 、 $=C(CN)COR$ 、 $=NCN$ または、 $=C(CN)R''$ を表す。R、R'、R''は各々置換または未置換のアルキル基またはアリール基を表し、Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>は水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、ハロゲン原子、エステル基、またはアミド基を表す。)

(13) 導電性支持体上に感光層を設けた電子写真感光体において、前記感光層に電荷輸送物質として下記一般式(13)で表される化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【0036】

【化28】

一般式(13)



【0037】(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は各々置換、無置換のアルキル基、アリール基、複素環基を表す。)

(14) 導電性支持体上に感光層を設けた電子写真感光体において、前記感光層に電荷輸送物質として下記一般式(14)で表される化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【0038】

【化29】

【0033】(式中、Q<sub>1</sub>、Q<sub>2</sub>は酸素原子、 $=C(CN)_2$ 、 $=C(CO_2R)(CO_2R')$ 、 $=CCN(CO_2R)$ 、 $=C(CN)COR$ 、 $=NCN$ または $=C(CN)R''$ を表し、R、R'、R''は各々置換または未置換のアルキル基またはアリール基を表す。)

(12) 導電性支持体上に感光層を設けた電子写真感光体において、前記感光層に電荷輸送物質として下記一般式(12)で表されるアンスロン誘導体化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【0034】

【化27】

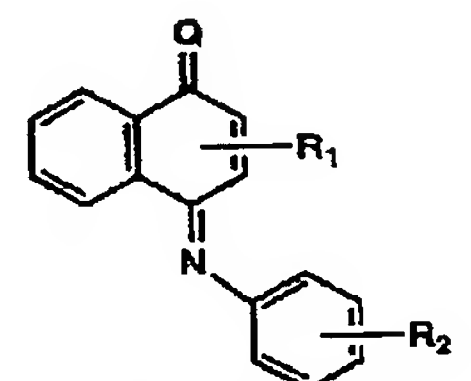
【0039】(式中、Q<sub>1</sub>、Q<sub>2</sub>は、 $=O$ 、 $=C(CN)_2$ 、 $=C(CO_2R_1)_2$ 、 $=C(CN)(CO_2R_1)$ 、 $=NCO_2R_1$ 、 $=NCN$ を表す。R<sub>1</sub>は、置換のアルキル基、アリール基、複素環基、又は各々置換、無置換のアルキルアミノ基、アリールアミノ基、アシルアミノ基を表す。)

(15) 導電性支持体上に感光層を設けた電子写真感光体において、前記感光層に電荷輸送物質として下記一般式(15)で表される化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【0040】

【化30】

一般式(15)



【0041】(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、水素原子、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、ニトロ基、シアノ基、又

は各々置換、無置換のアルキル基、エステル基を表す。  
Qは、酸素原子、 $C(CN)_2$ 、 $C(CO_2R_5)_2$ 、 $C(CN)(CO_2R_5)$ 、 $N-CN$ 、 $N-CO_2R_5$ を表す。 $R_5$ は、各々置換、無置換のアルキル基、アリール基を表す。)

以下、本発明をさらに説明する。

【0042】化合物の合成方法

本発明の電子写真感光体用の電子輸送性物質は、下記の方法により合成することが出来る。

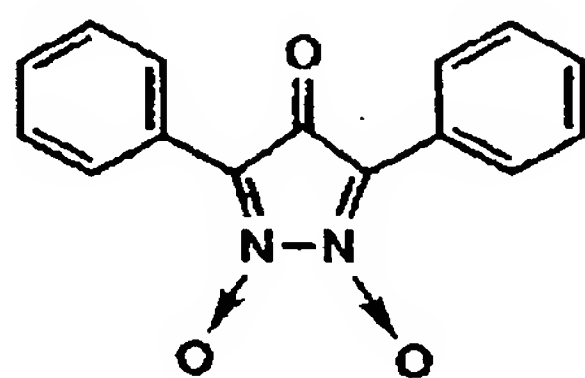
【0043】まず、例えば一般式(1)～(6)で表される化合物の合成方法について示せば、下記の如くである。

【0044】本発明の一般式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)で示される化合物はそれぞれ以下の文献記載の方法により合成することができる。

【0045】例示化合物1-1

J. Org. Chem., Vol. 44, 3211-3215

1-1



例示化合物2-1

J. Org. Chem., Vol. 27, 4428-4432

例示化合物3-1

J. Am. Chem. Soc., 67 (1945) 1296-1299

例示化合物4-1

J. Org. Chem., Vol. 19, 176-182

例示化合物5-1

Chemical Abstracts Vol. 50, 1552

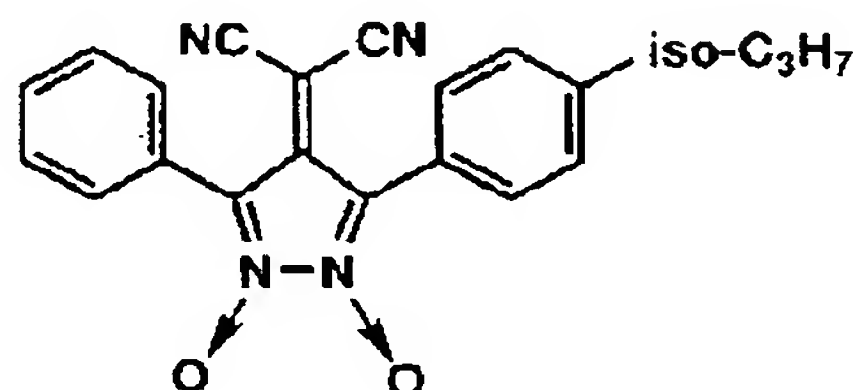
例示化合物6-1

J. Am. Chem. Soc., 45, 1983  
次ぎに、一般式(1)～(6)で表される化合物についてその構造を具体的に示せば、下記の如くである。

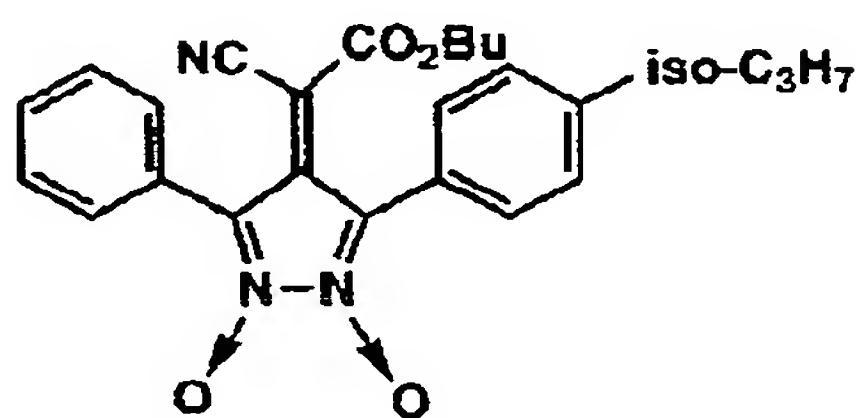
【0046】

【化31】

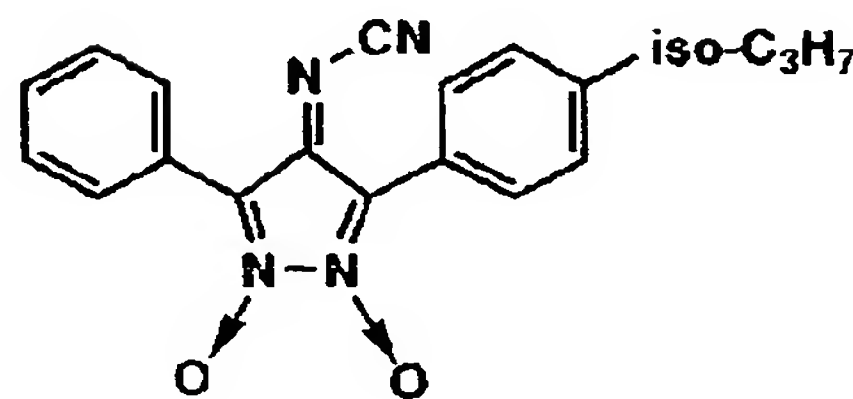
1-2



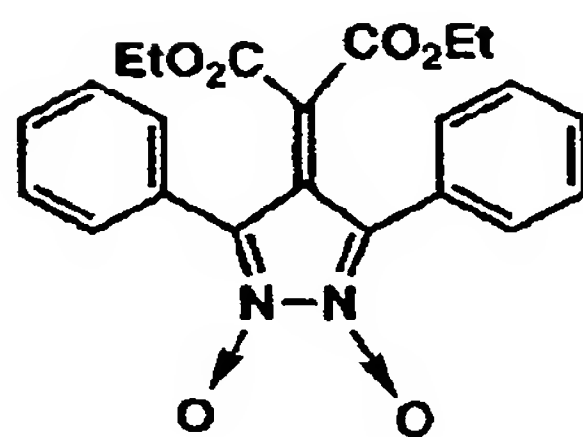
1-3



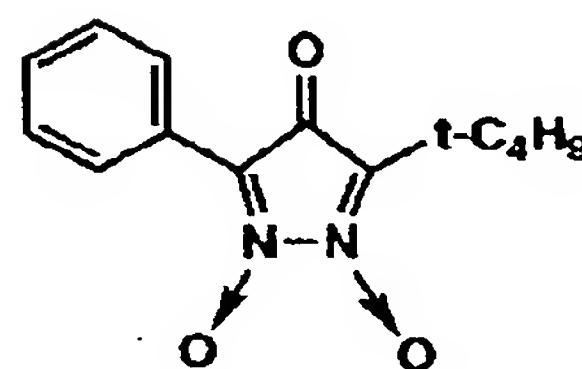
1-4



1-5



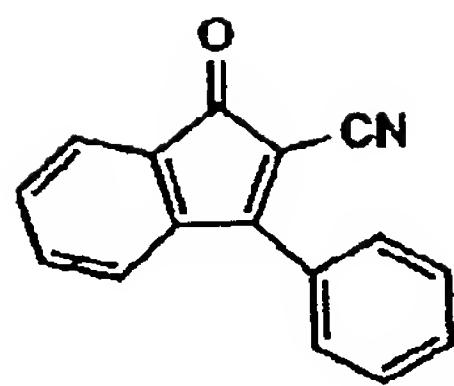
1-6



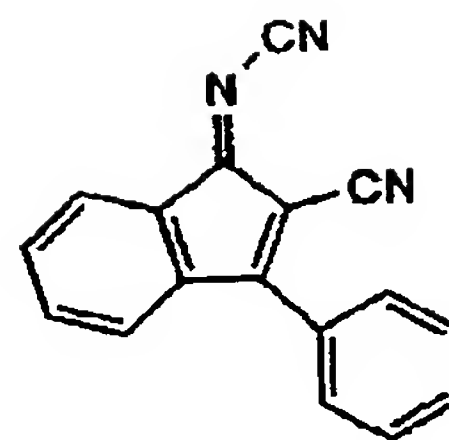
【0047】

【化32】

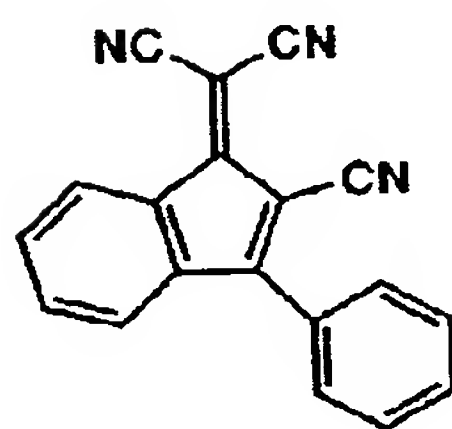
2-1



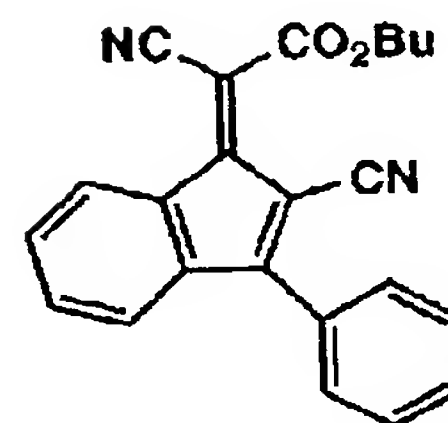
2-2



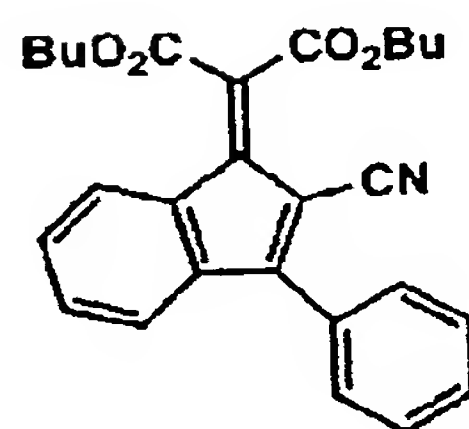
2-3



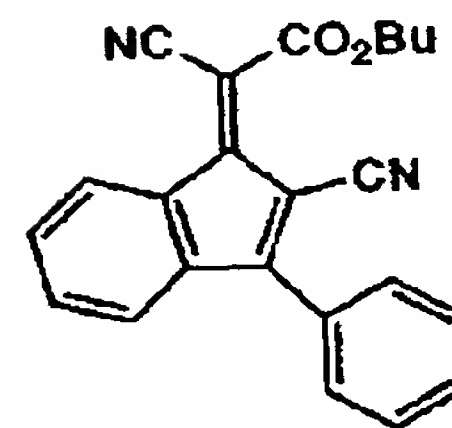
2-4



2-5



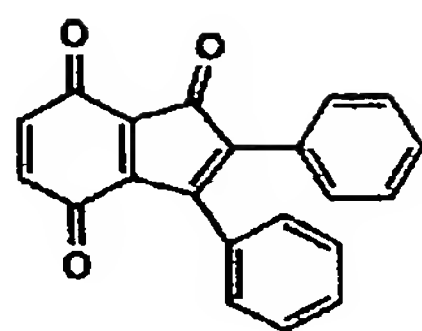
2-6



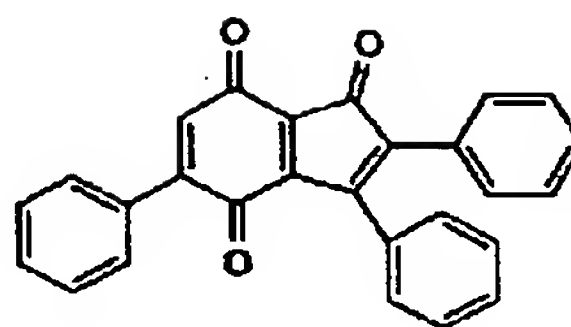
【0048】

【化33】

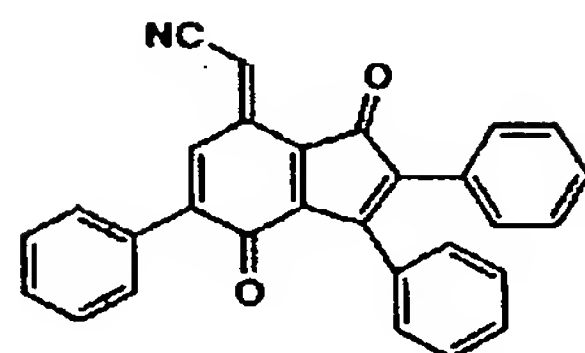
3-1



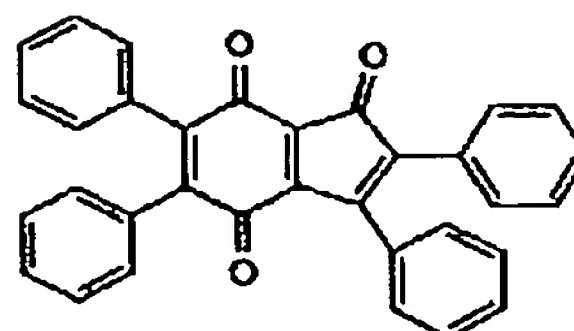
3-2



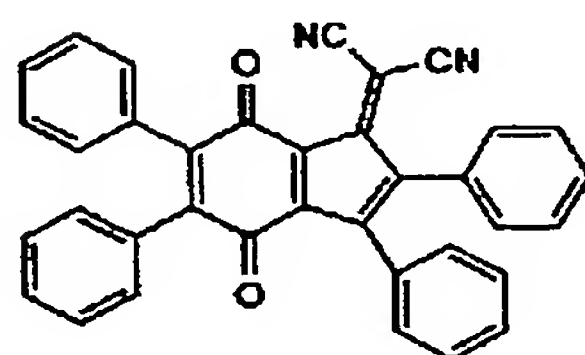
3-3



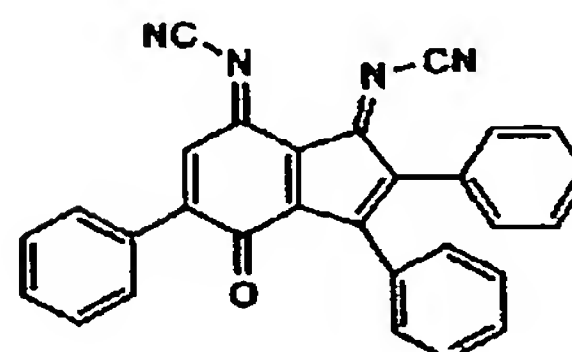
3-4



3-5



3-6

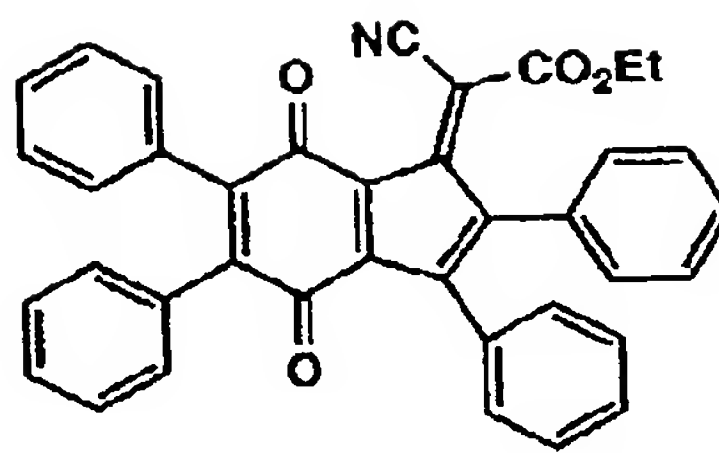


【0049】

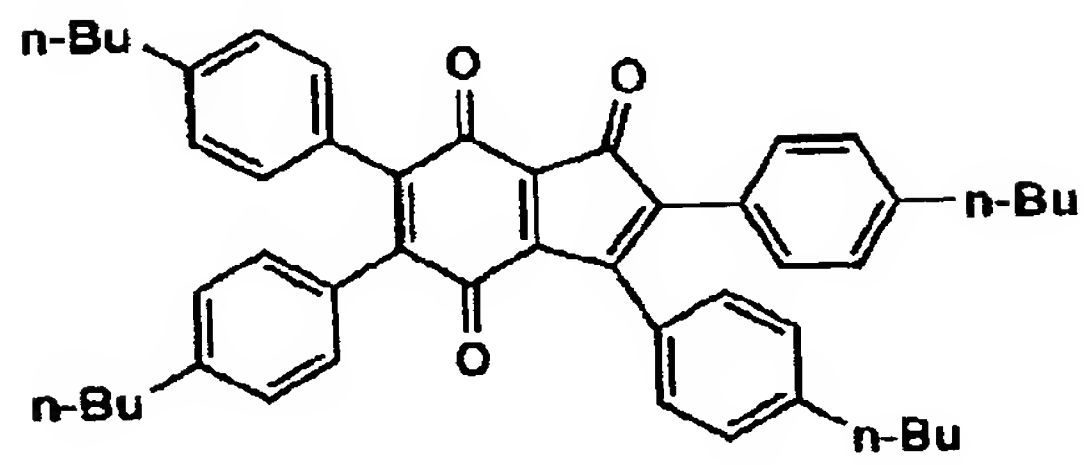
【化34】



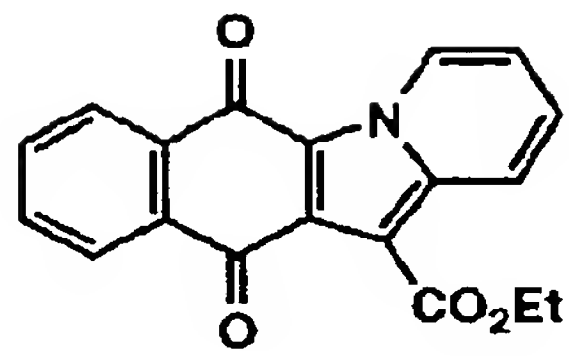
3-7



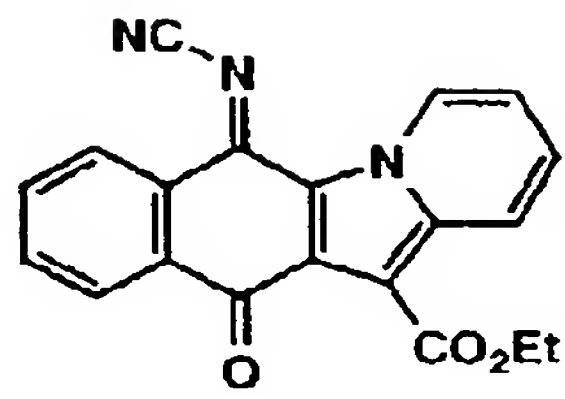
3-8



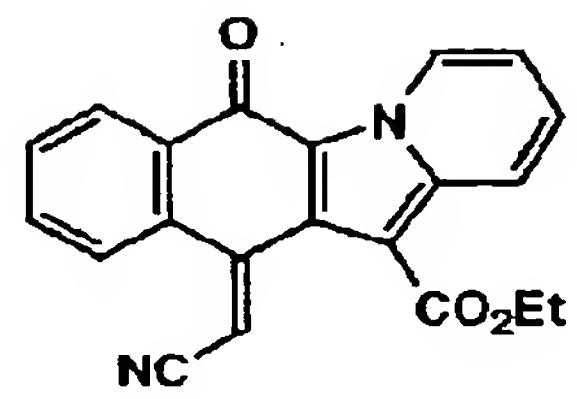
4-1



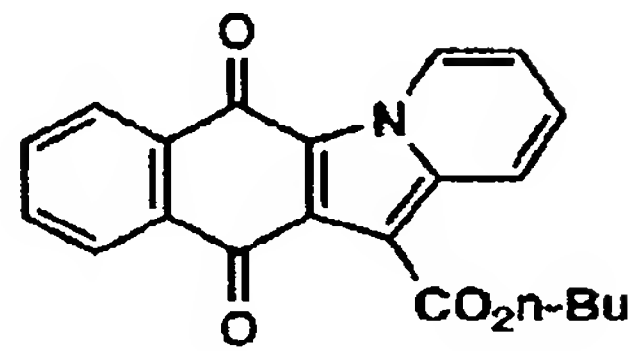
4-2



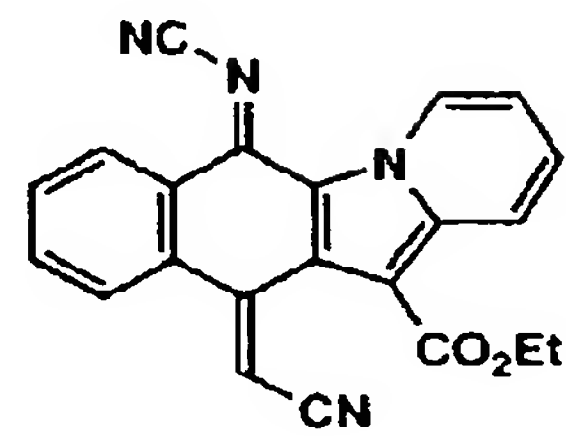
4-3



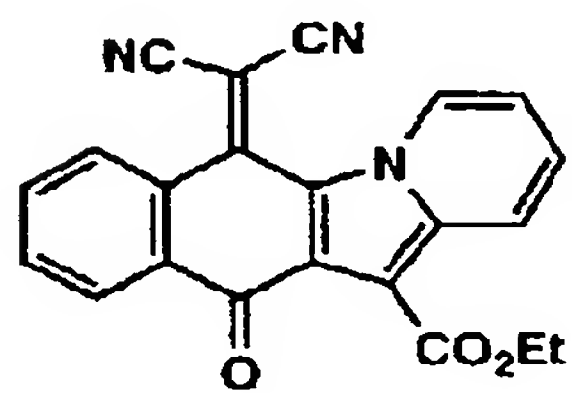
4-4



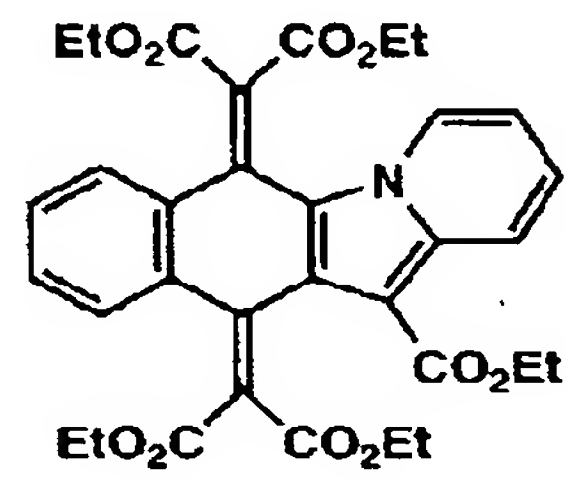
4-5



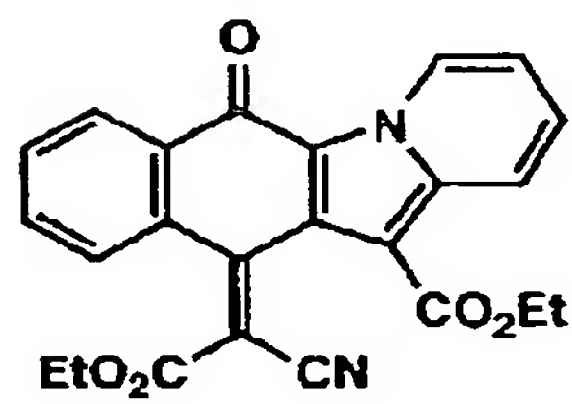
4-6



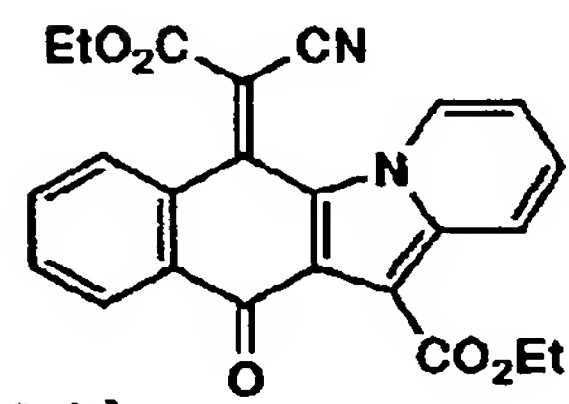
4-7



4-8



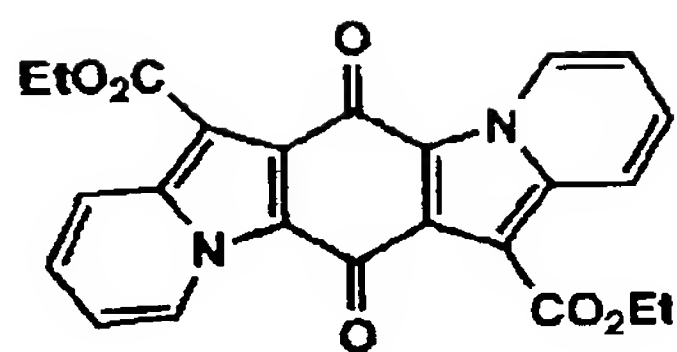
4-9



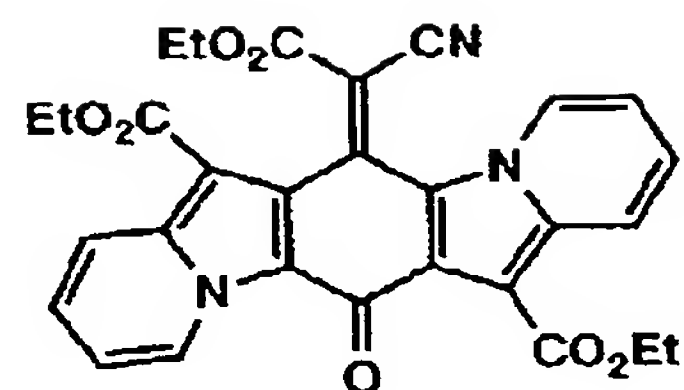
【0051】

【化36】

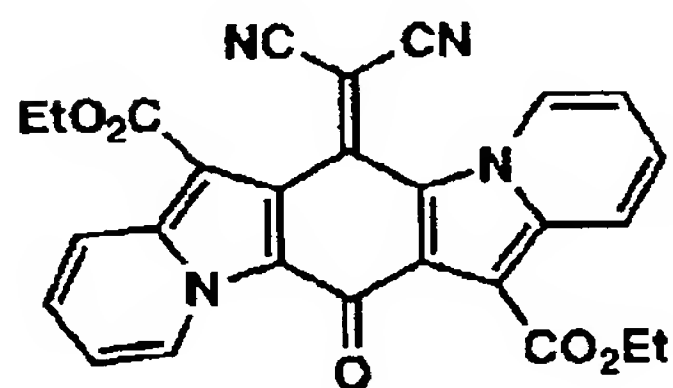
5-1



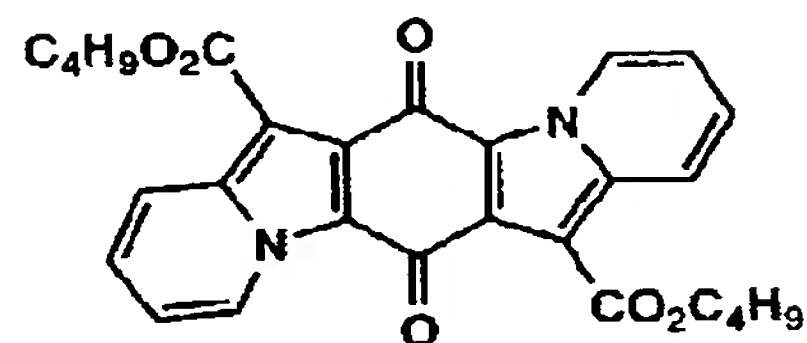
5-2



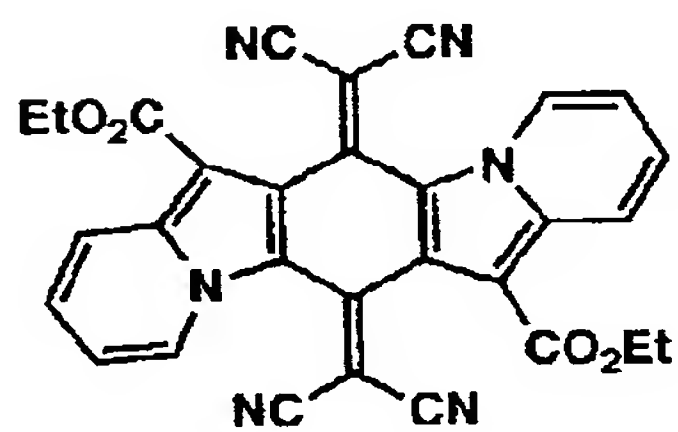
5-3



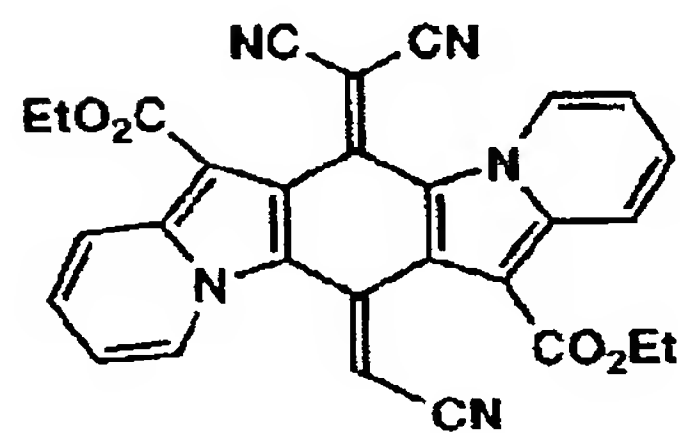
5-4



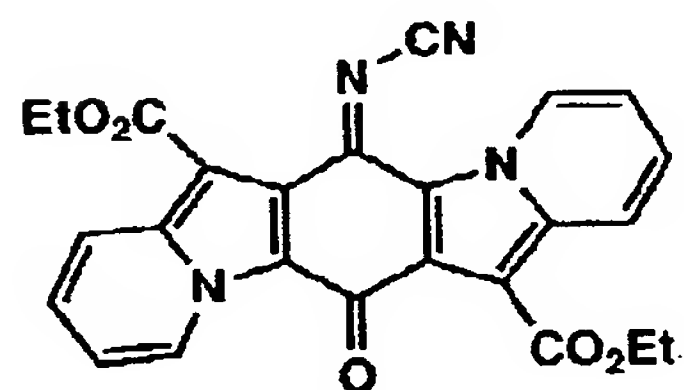
5-5



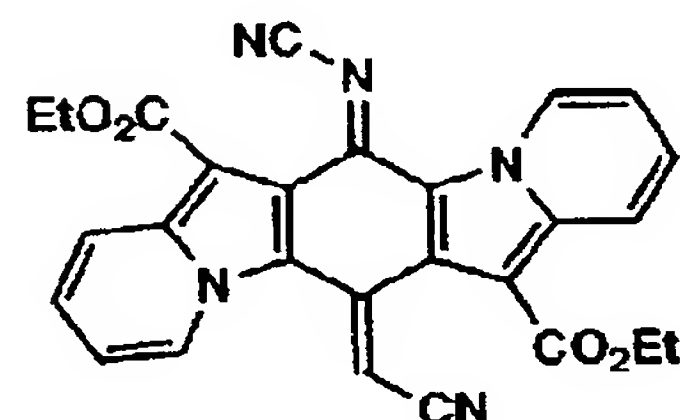
5-6



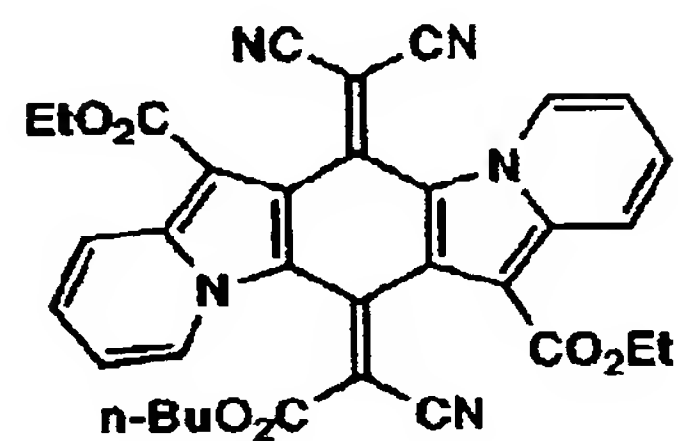
5-7



5-8



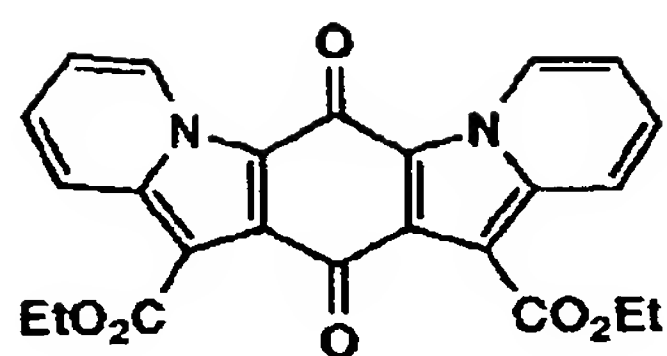
5-9



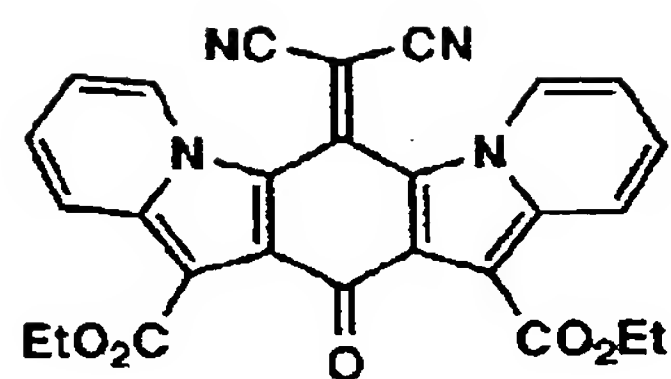
【0052】

【化37】

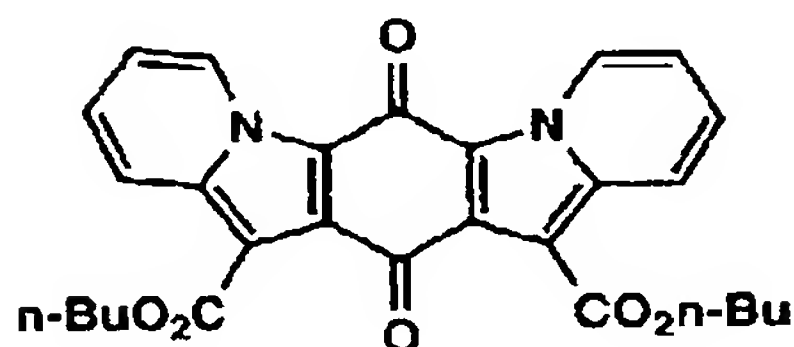
5-10



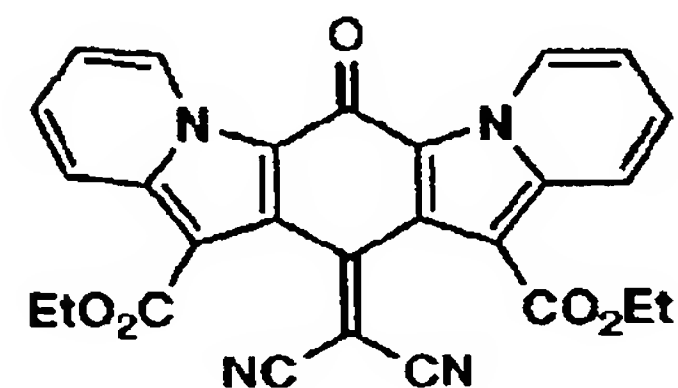
5-11



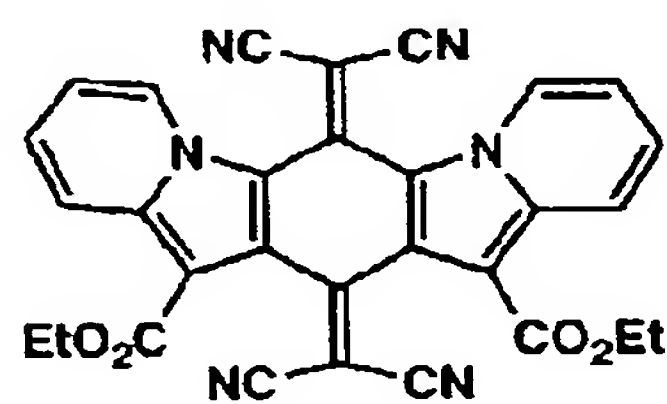
5-12



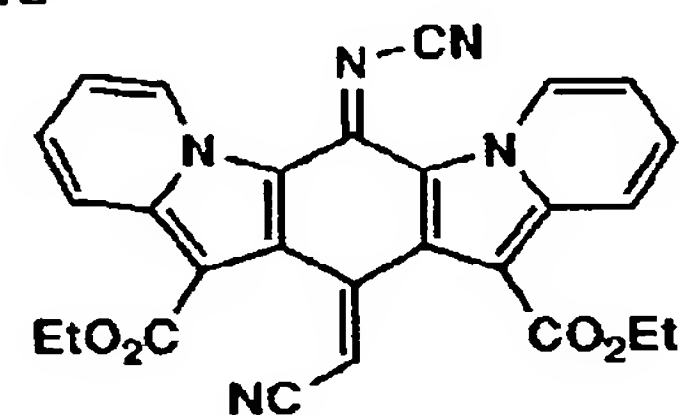
5-13



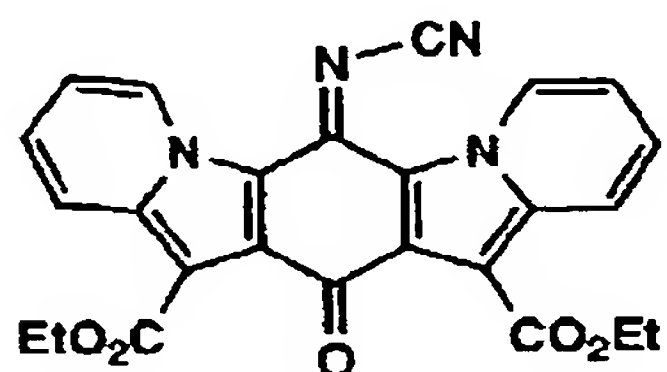
5-14



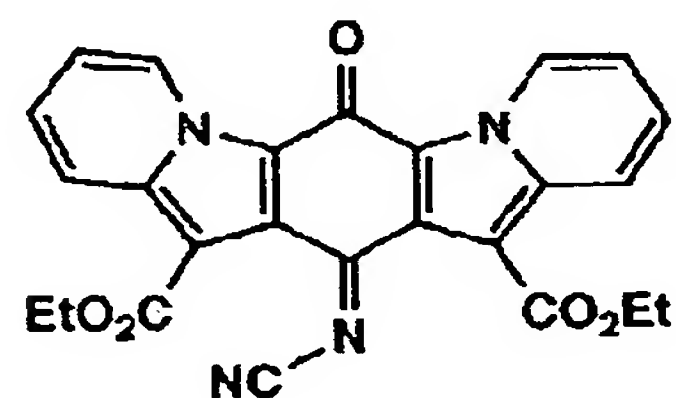
5-15



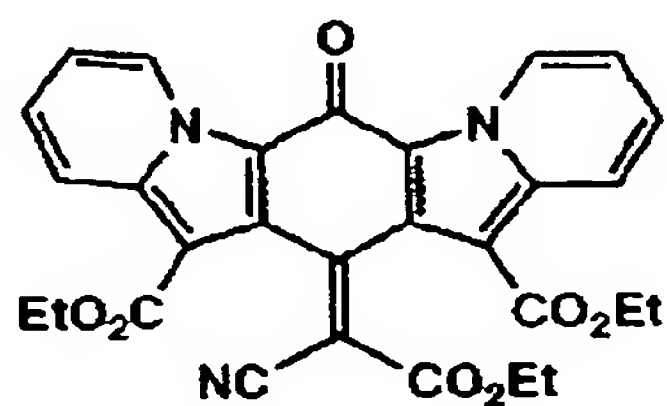
5-16



5-17



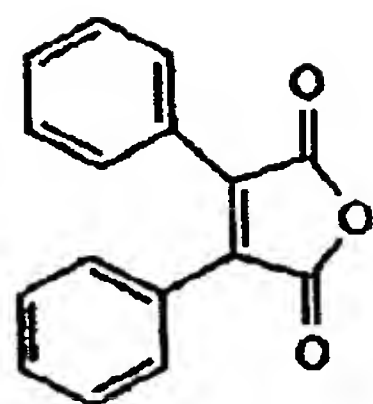
5-18



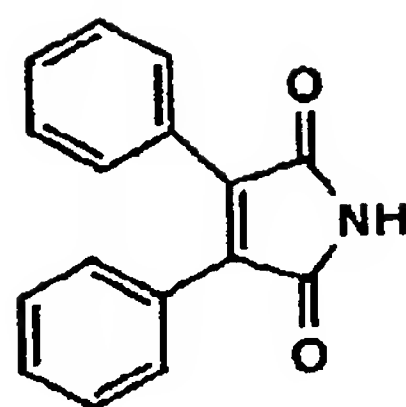
【0053】

【化38】

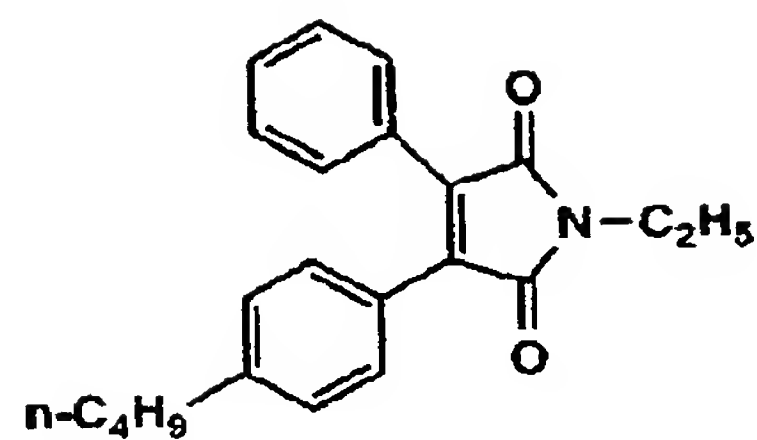
6-1



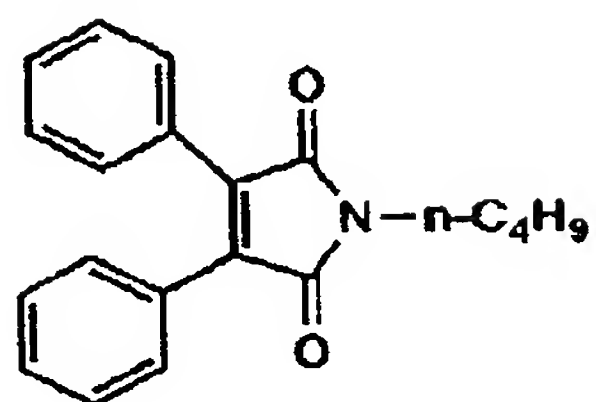
6-2



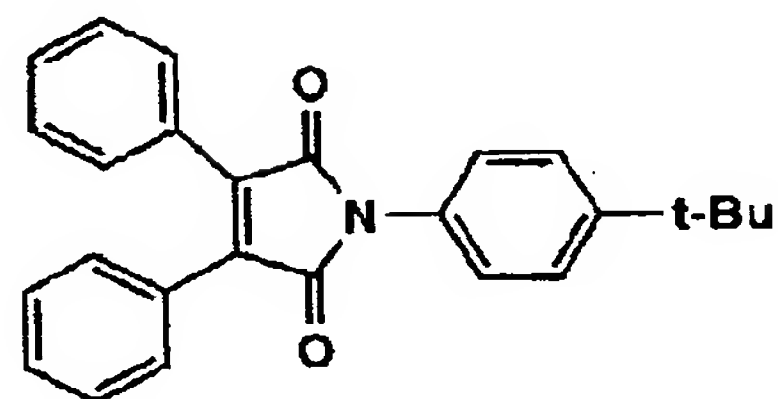
6-3



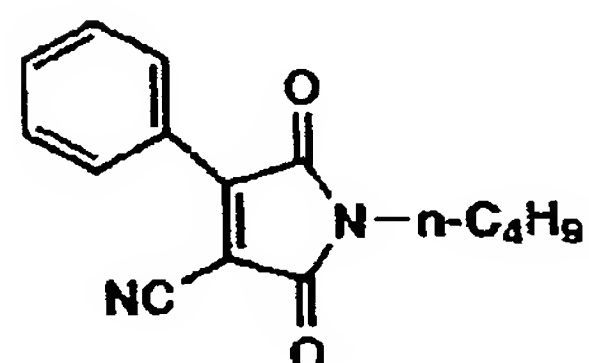
6-4



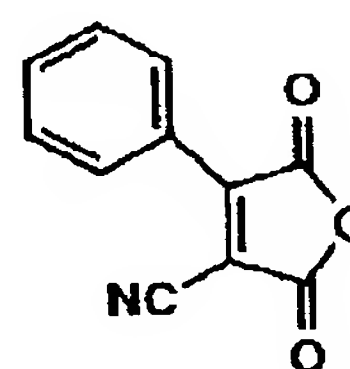
6-5



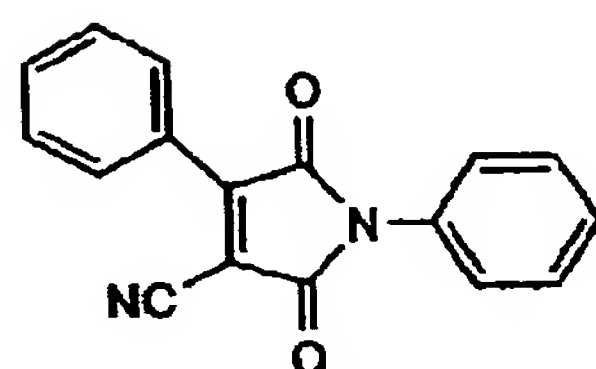
6-6



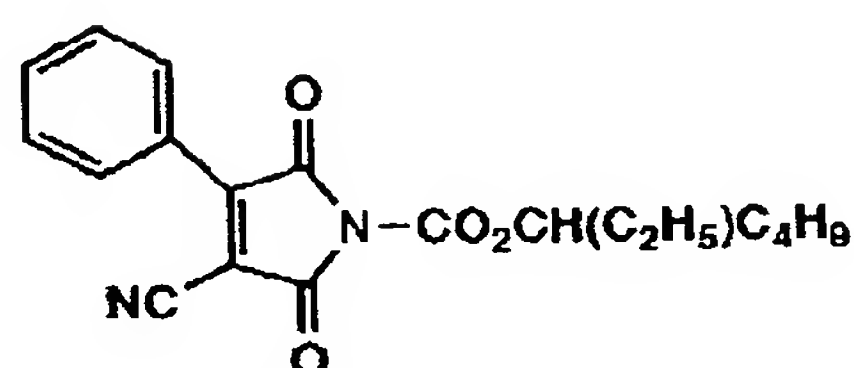
6-7



6-8



6-9



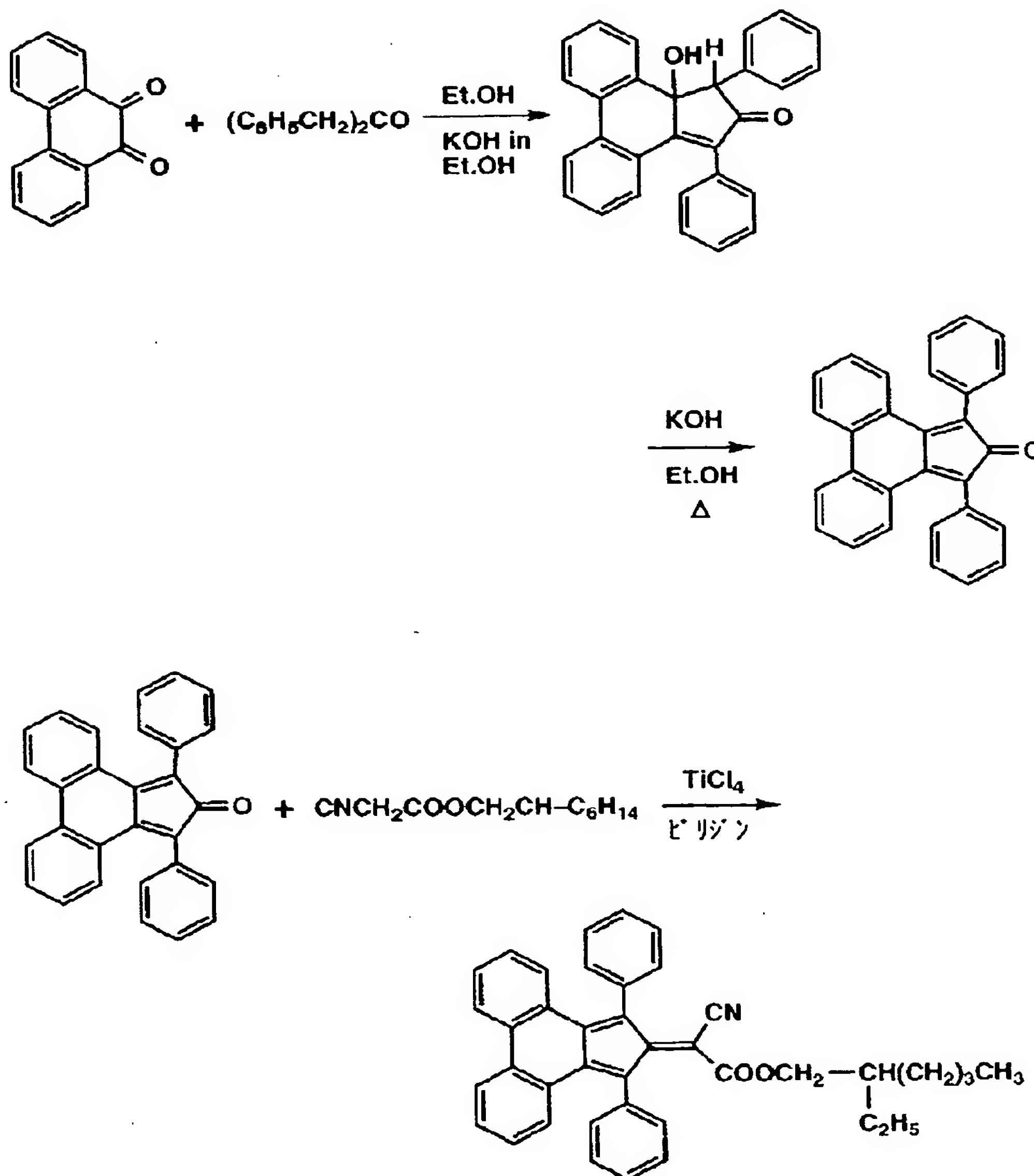
【0054】本発明の一般式(7)～(10)で表される化合物は、下記の方法により合成することが出来る。

【0055】(合成例1)

【0056】

【化39】





【0057】9,10-フェナンスレンキノン2.08g (0.01mol)とジベンジルケトン1.68g (0.008mol)をエチルアルコール20mlに溶解させ、室温にて水酸化カリウム0.3g (0.0054mol) エチルアルコール5mlを滴下し、4時間攪拌する。その後、30分還流し、冷却後濾過を行う。白色結晶と緑色結晶の混合物が得られるので、メチレンクロライドにて溶解する緑色結晶部分を分離する。得られた結晶をカラムにて精製し、目的物(フェンサイクロン)0.9g (30%)を得た。

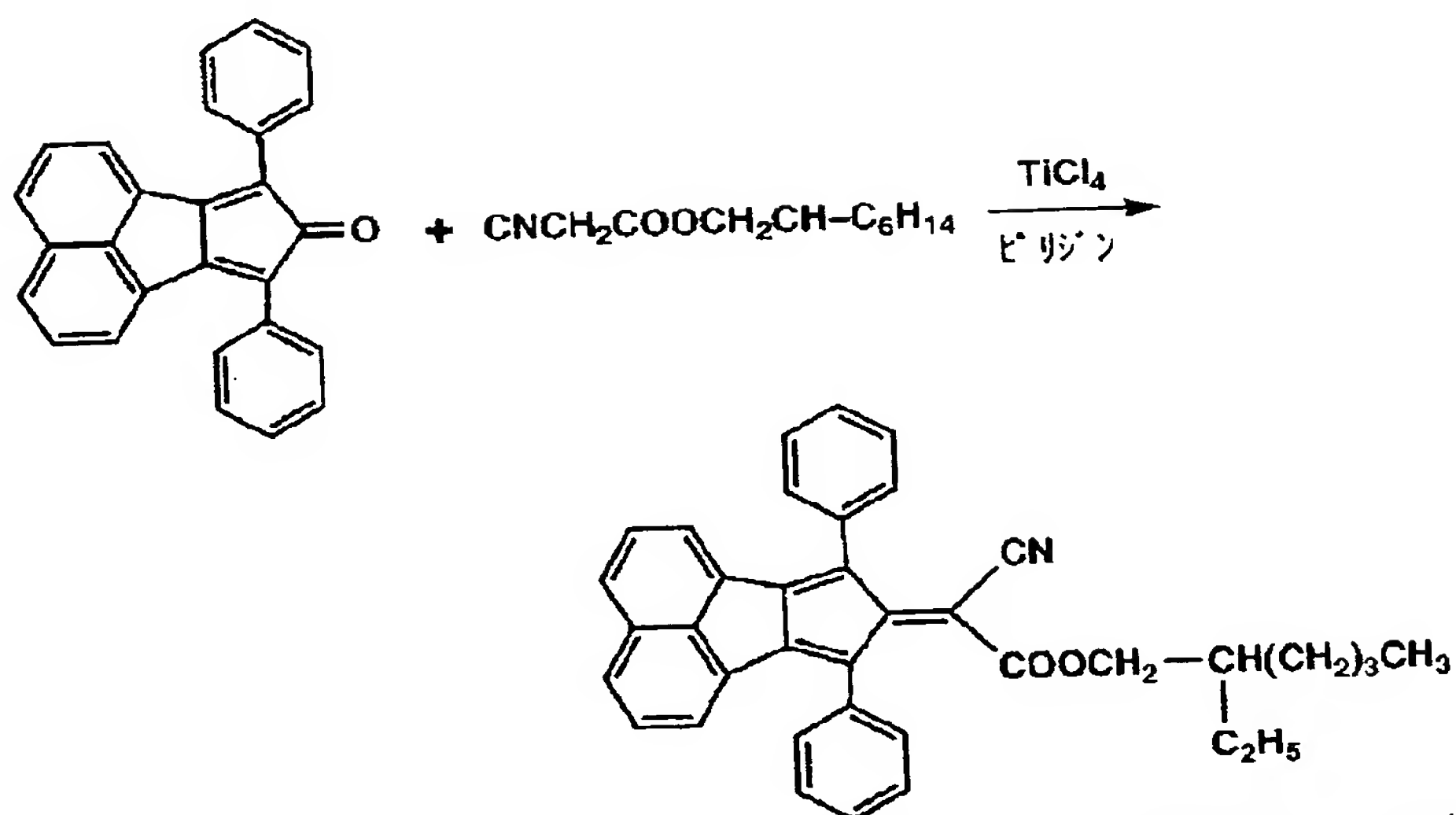
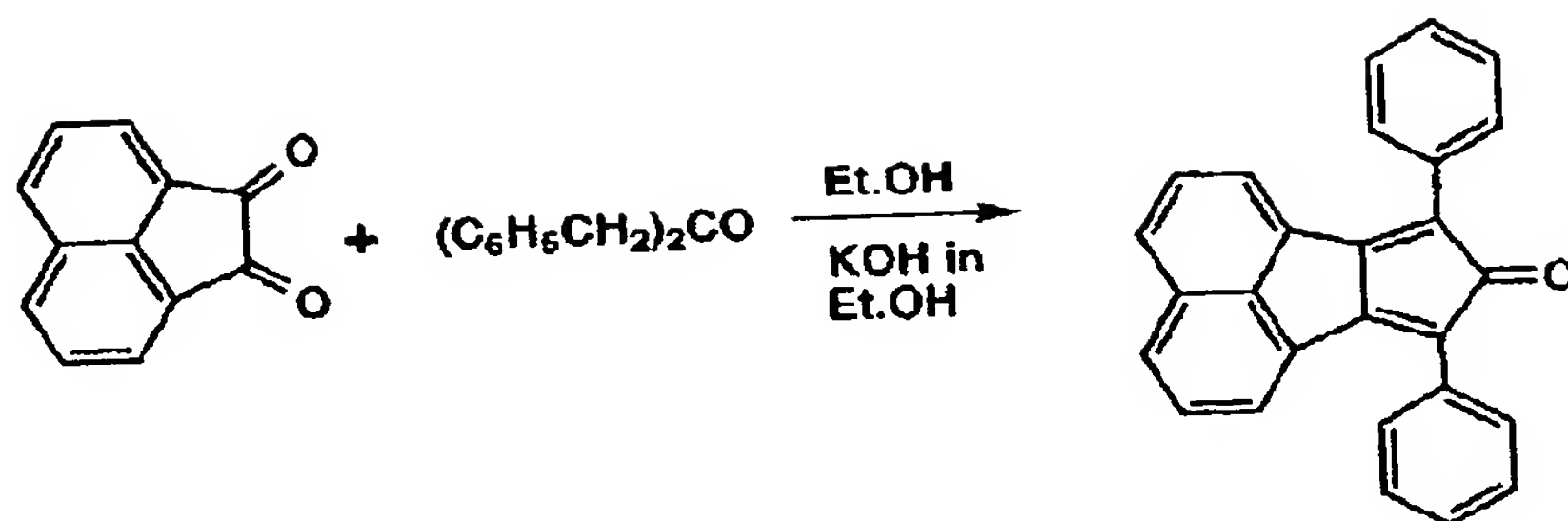
【0058】先に得られたフェンサイクロン0.5g (1.31E-3mol)とシアノ酢酸2-エチルヘキシル0.39g (1.96E-3mol)をメチレンク

ロライド200mlに溶解させ内温を5℃まで下げる。これに、四塩化チタン1.24g (6.54E-3mol) / メチレンクロライド10mlを内温10℃以下で滴下し、30分攪拌する。これにピリジン0.5mlを滴下した後、室温にて1.5時間攪拌する。反応液を水にあげ塩酸5mlを添加しメチレンクロライドにて抽出、水洗を行った後、乾燥して濃縮した。これをトルエンにてカラム精製を行い目的物0.2g (28%)を得た。

【0059】(合成例2)

【0060】

【化40】



【0061】アセナフテンキノン1.82g (0.01 mol) とジベンジルケトン1.68g (0.008 mol) をエチルアルコール20ml に溶解し加熱する。沸点近くにて水酸化カリウム0.3g (0.0054 mol) エチルアルコール10ml を滴下し、30分還流する。濃紺の結晶が析出してくるので濾過後、メチレンクロライドにて再結晶を行い、目的物(アセサイクロン)2.82g (98%) を得た。

【0062】このアセサイクロン0.5g (1.4E-3 mol) を用い、合成例1と同様にシアノ酢酸2-エ

チルヘキシルと反応を行い、目的物0.39g (52%) を得た。

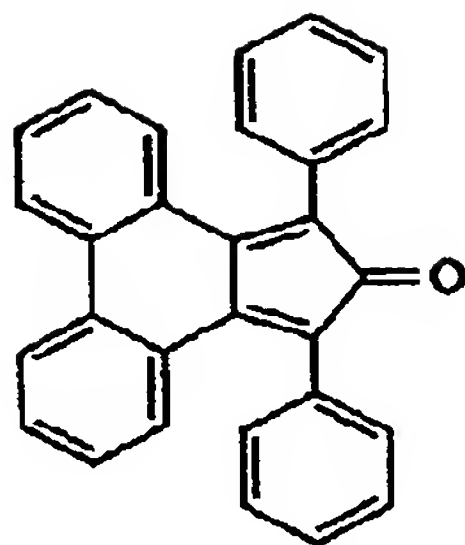
【0063】同様にして、原料を変化させる事でいろいろな化合物を合成する事が出来る。

【0064】本発明の一般式(7)～(10)で表される電子輸送物質の具体例に付いて述べるが、これによって本発明の電子輸送物質が限定されるものではない。

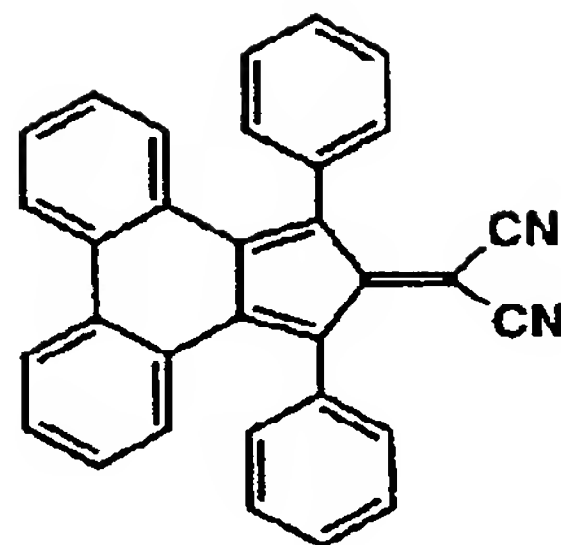
【0065】

【化41】

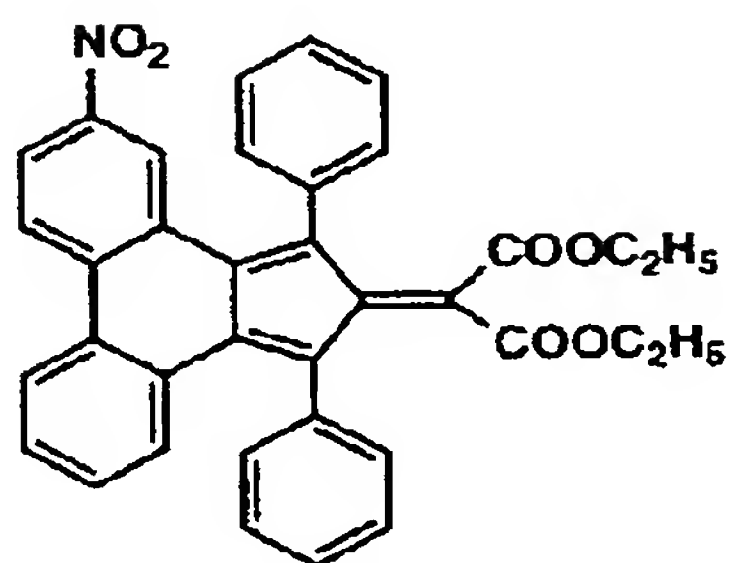
7-1



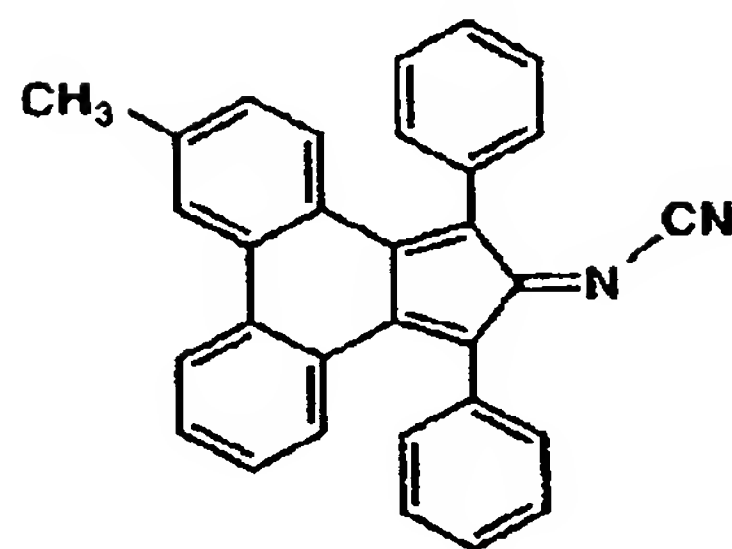
7-2



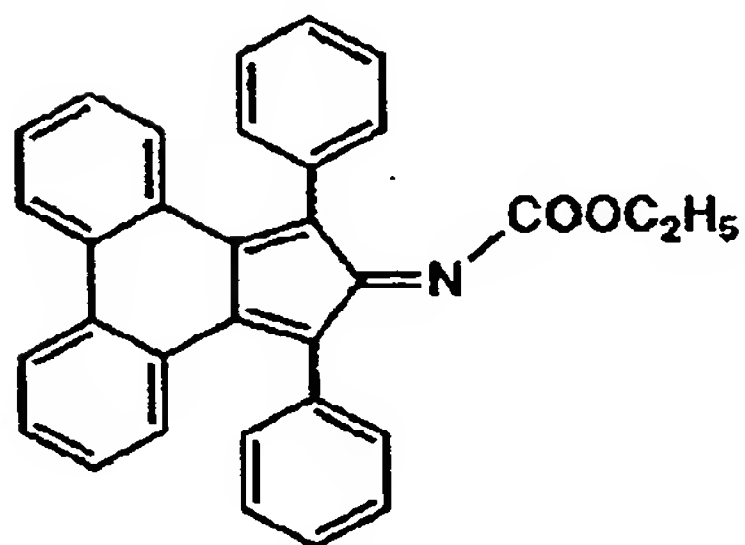
7-3



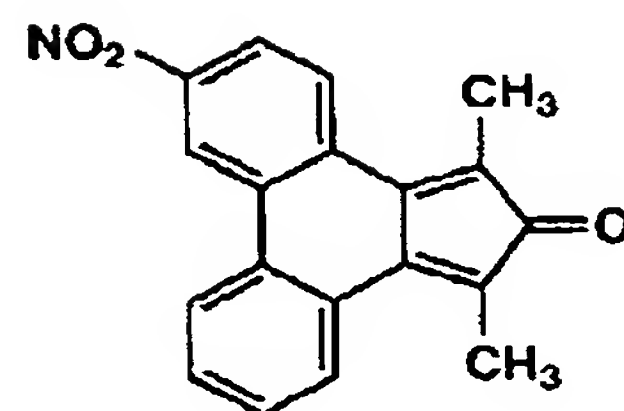
7-4



7-5



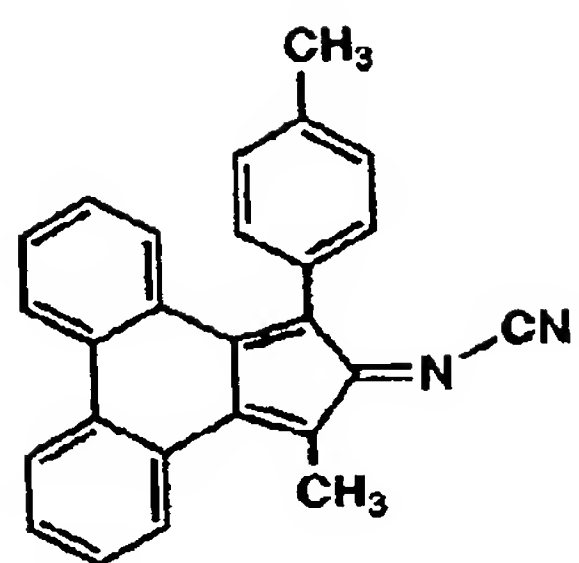
7-6



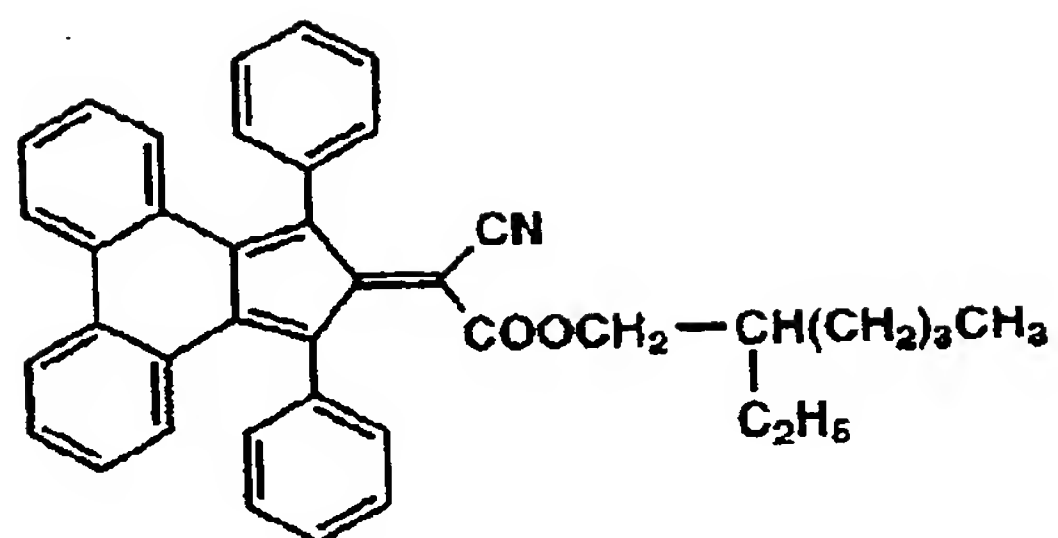
【0066】

【化42】

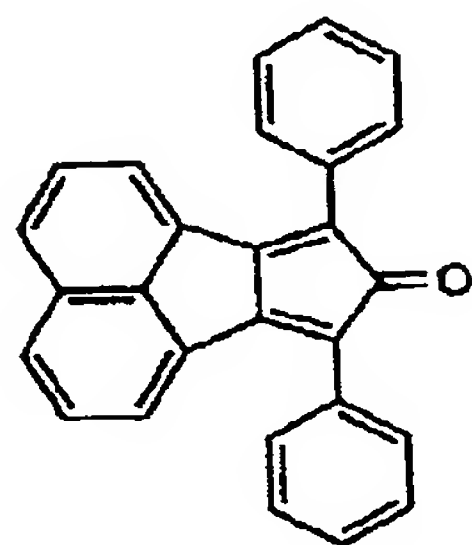
7-7



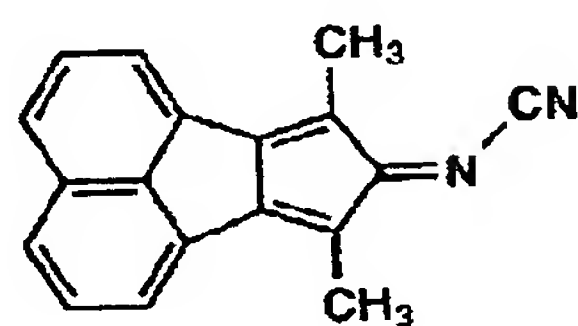
7-8



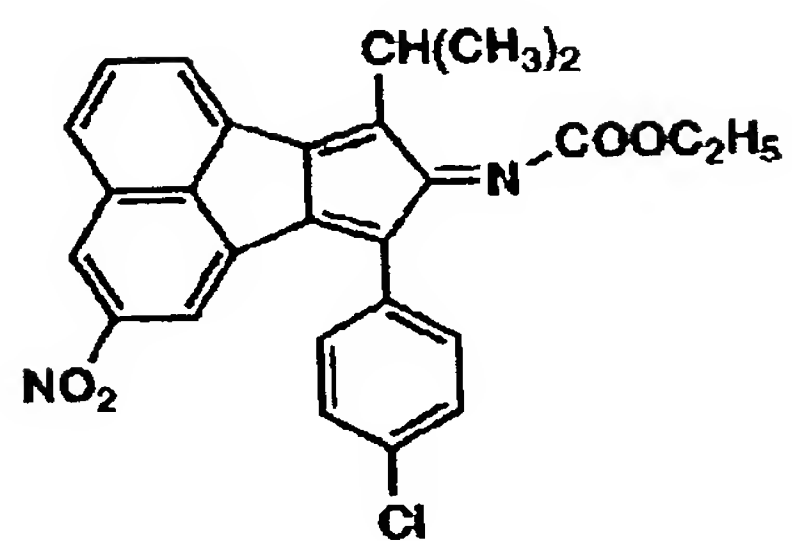
8-1



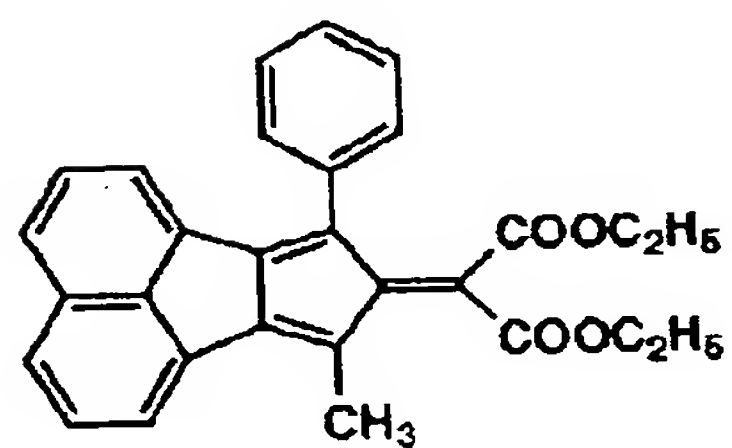
8-2



8-3



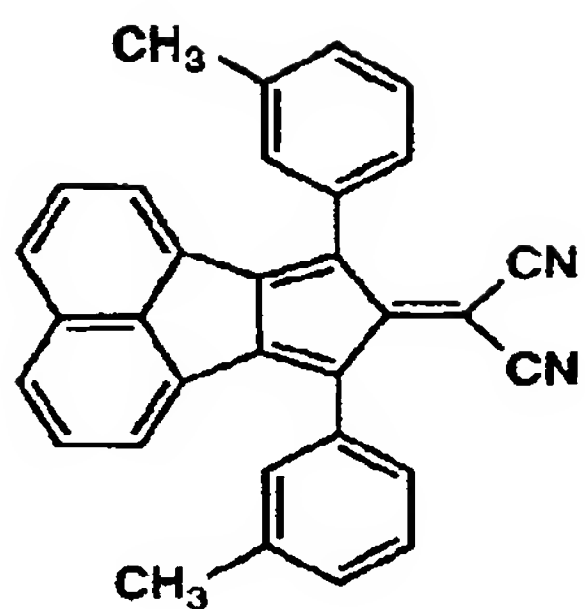
8-4



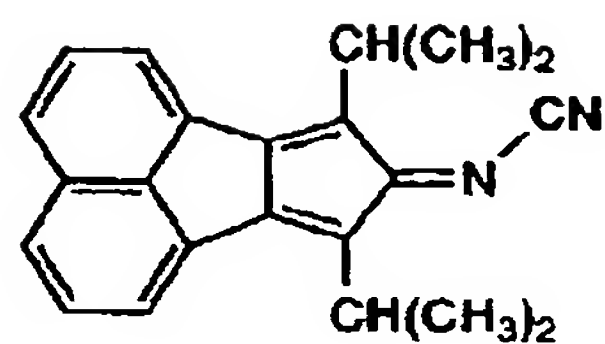
【0067】

【化43】

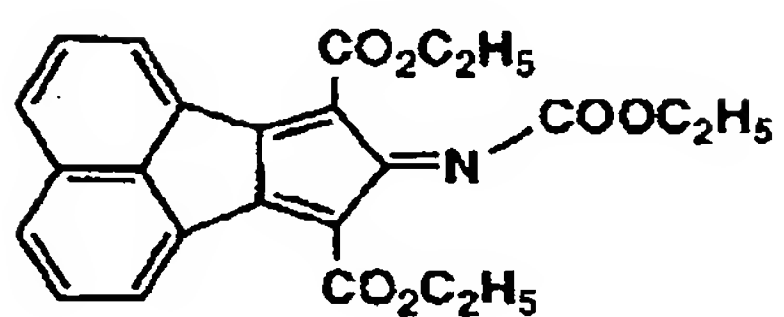
8-5



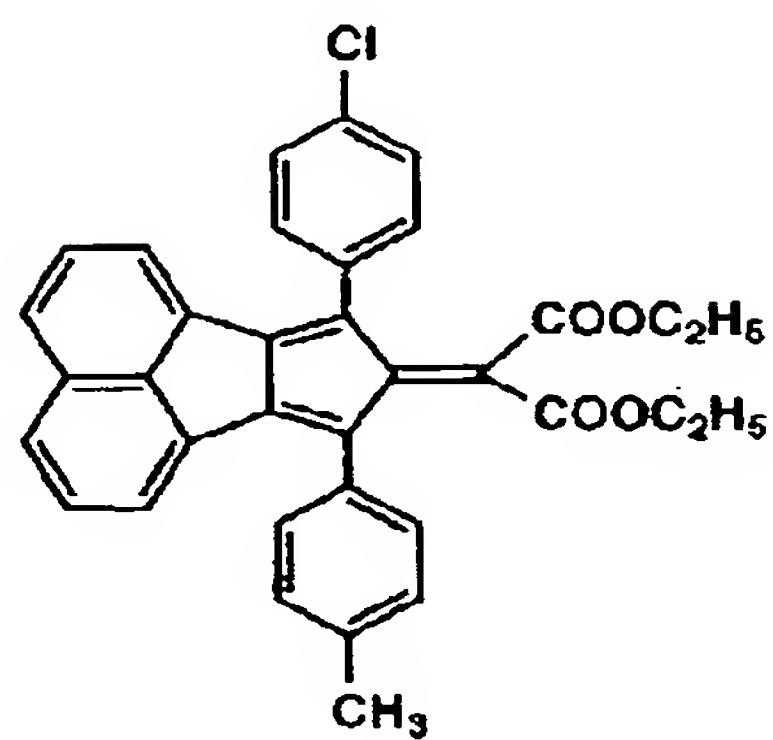
8-6



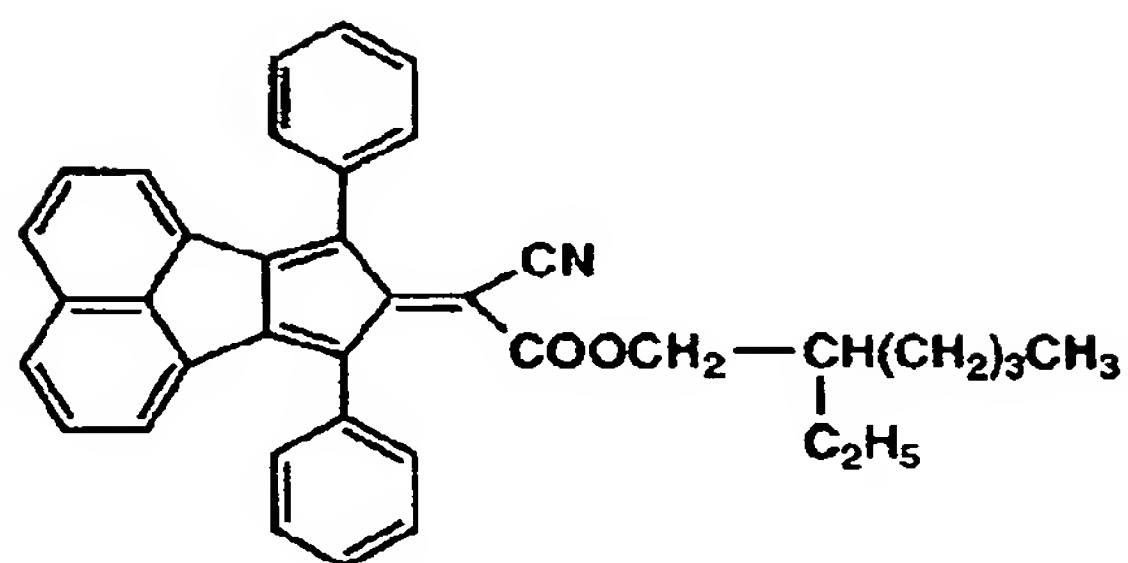
8-7



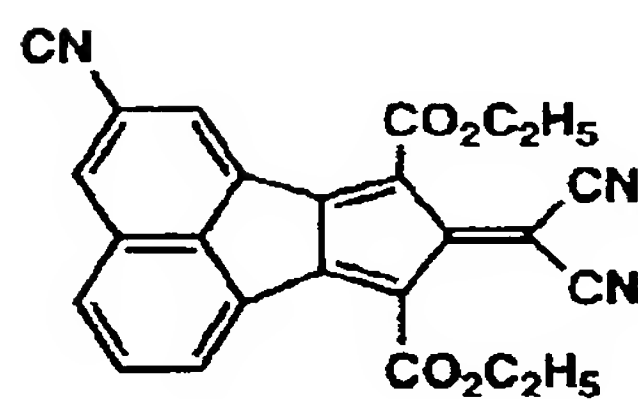
8-8



8-9



8-10

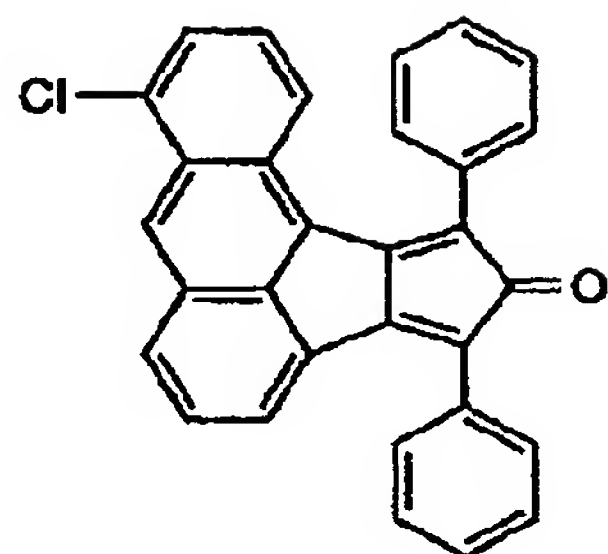


【0068】

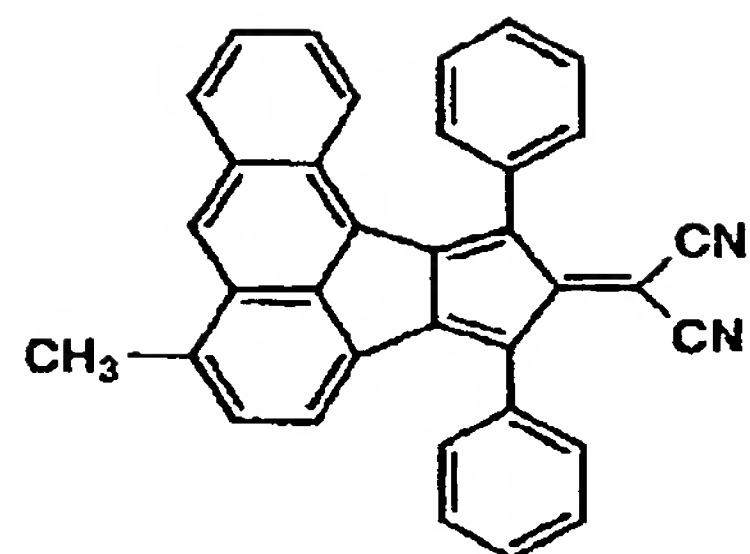
【化44】



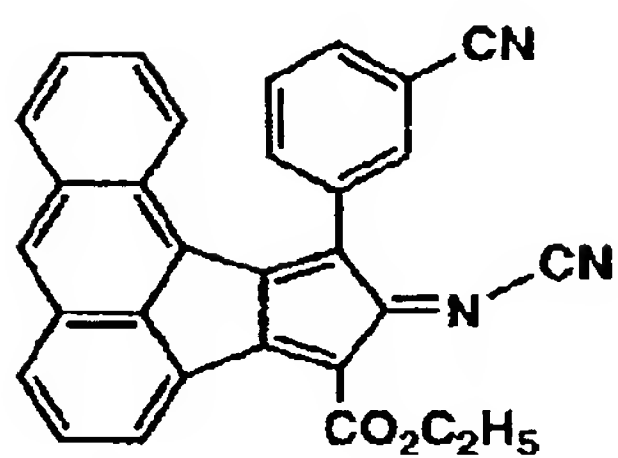
9-1



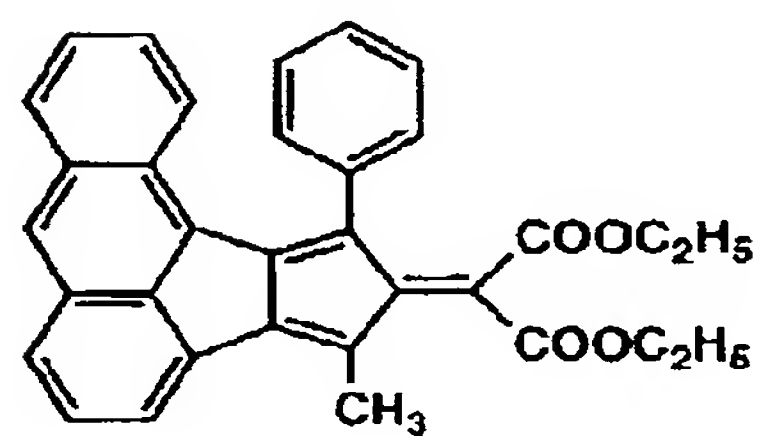
9-2



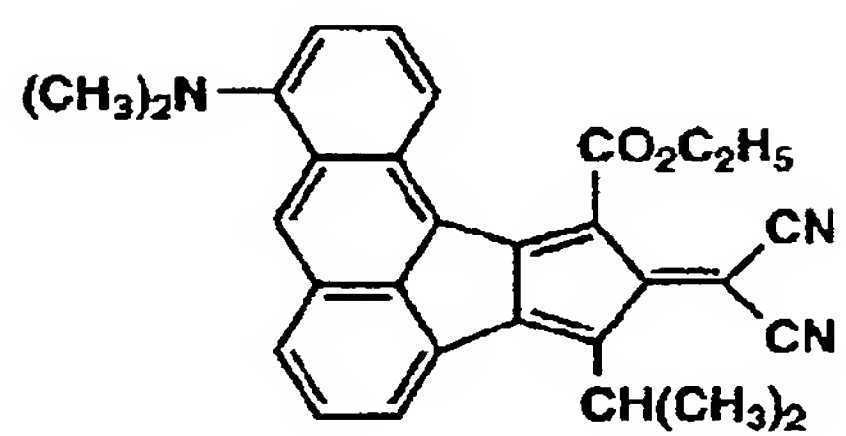
9-3



9-4



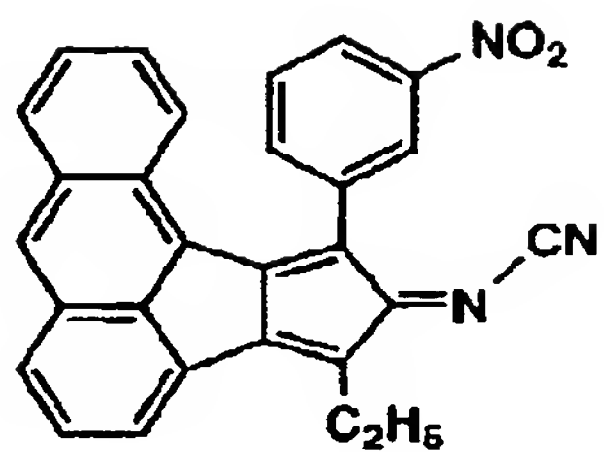
9-5



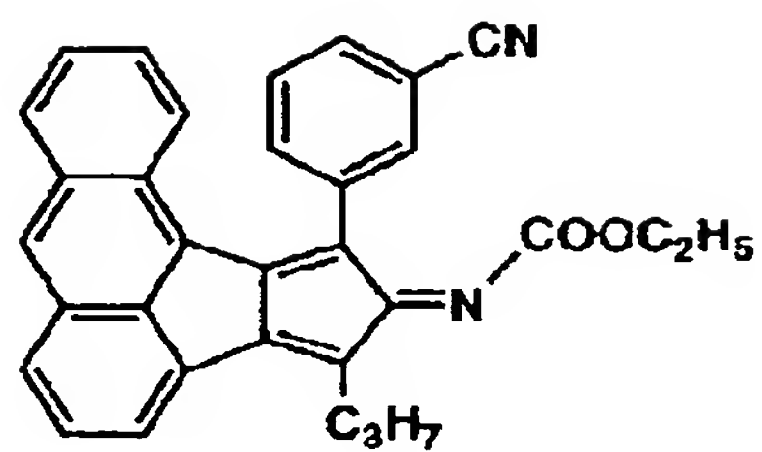
【 0 0 6 9 】

【化45】

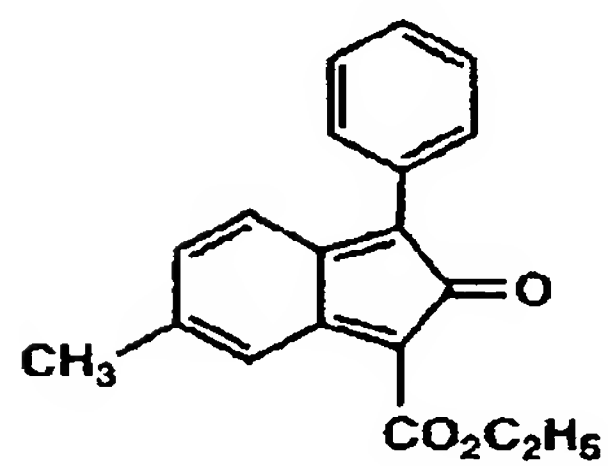
9-6



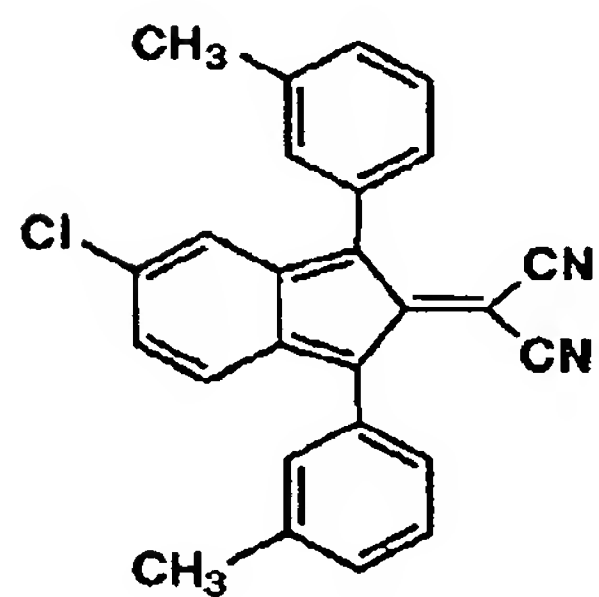
9-7



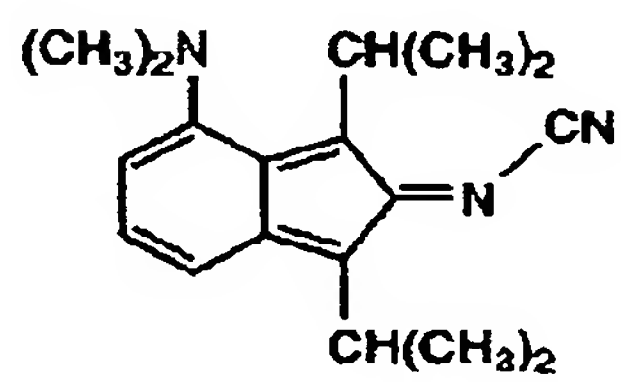
10-1



10-2



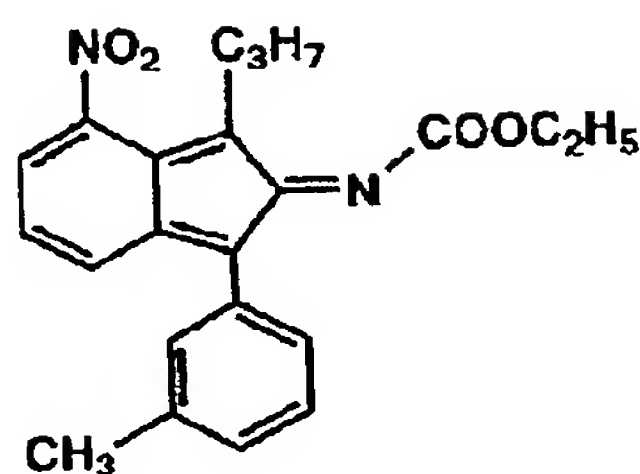
10-3



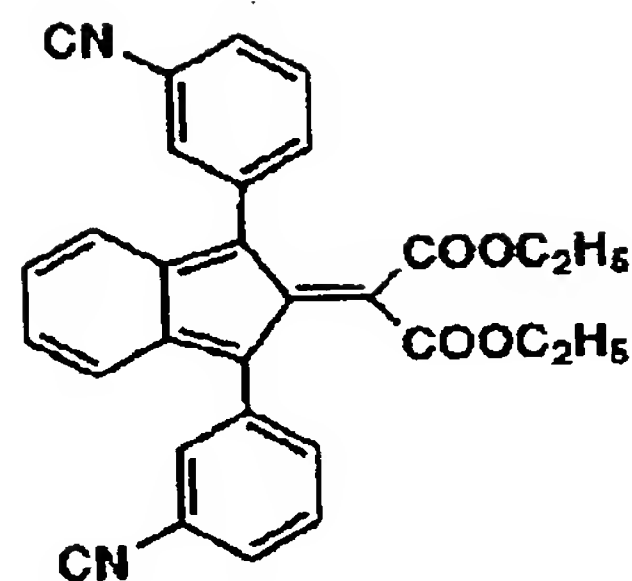
【0070】

【化46】

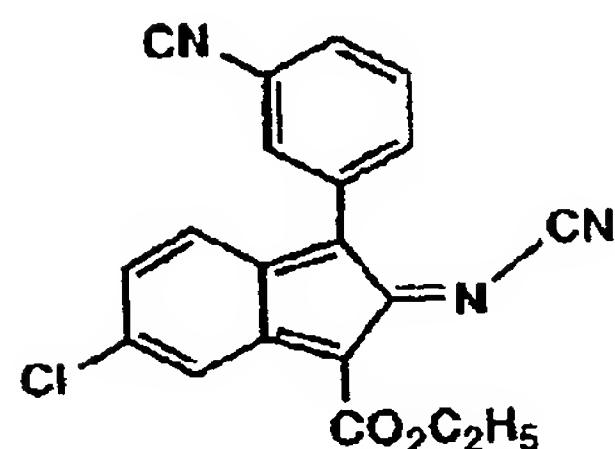
10-4



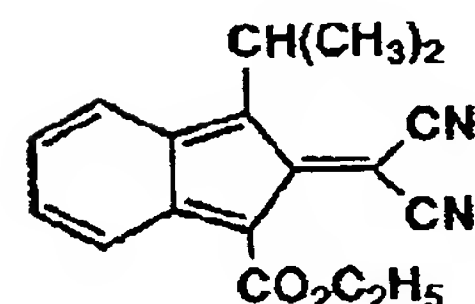
10-5



10-6



10-7



【0071】さらに、本発明の一般式(11)で表される化合物につき述べる。

【0072】上記縮合多環化合物の好ましい構造としては一般式(11)で示される。一般式(11)中、 $Q_1$ 、 $Q_2$ は酸素原子、 $=C(CN)_2$ 、 $=C(CO_2R)$  ( $CO_2R'$ )、 $=C(CN)(CO_2R)$ 、 $=C(CN)COR$ 、 $=NCN$ または $=C(CN)R''$ を表し、 $R$ 、 $R'$ 、 $R''$ は各々置換または無置換のアルキル基またはアリール基を表すが、好ましくは酸素原子または $=NCN$ を表す。 $Z$ はアルコキシ基または2級アミノ基を表し、好ましくは炭素原子数10以下の分岐構造部分を持つアルコキシ基または炭素原子数18以下の分岐構造部分を持つ2級アミノ基を表す。

【0073】本発明の化合物の合成には色々な経路が考えられる。

【0074】USP2,292,551号(デュボン)、Indian Journal of Chemistry, vol. 24B, 377(1985年)(S. D. Alvi & S. Seshadry)に記載されているようにナフタレン-1,4-ジカルボン酸から出発して4段階を経てアンスアンスロン-3,8-ジカルボン酸を得ていくやりかたも一つの方法である。

【0075】以下に合成例を示す。

【0076】(合成例3・・・中間体 5-ニトロ-1,4-ジカルボキシナフタレンの合成) フラスコに発煙硝酸( $d=1.52$ )100mlをとり、15℃以下に保ちつつナフタレン-1,4-カルボン酸(東京化成

試薬)40gを少しずつ加えていく(2時間を要す)。添加終了後、更に室温で4時間攪拌する。反応終了後、水300mlを加えて析出する結晶を濾過し、塩酸10mlと水200mlの混合液で十分に洗う。乾燥し5-ニトロ-1,4-ジカルボキシナフタレン45gを得た( $mp\ 270^\circ C$ )。

【0077】(合成例4・・・中間体 ナフトスチリル-5-カルボン酸の合成) 上述の5-ニトロ-1,4-ジカルボキシナフタレン45gをメタノール800mlに分散し、パラジウム/カーボン3.0gを触媒として常温常圧で水素添加を行う。黄色の結晶が析出してくる。水酸化ナトリウム8gを加え黄色の結晶部分を溶かし、触媒のパラジウム/カーボンを濾別する。濾液に塩酸30mlを加えて再び結晶を析出させ黄色のナフトスチリル-5-カルボン酸30gを得た。

【0078】(合成例5・・・中間体 1,1-ジナフチル-5,8-5',8'-テトラカルボン酸の合成) 上記のナフトスチリル-5-カルボン酸63g(0.29mol)を水酸化ナトリウム50gと水500mlの混合液に溶かし、窒素気流下で3.5時間100℃に加熱しラクトン環を開裂させ5,8-ジカルボン酸-1-ナフチルアミンのアルカリ溶液とする。ついで15℃以下に冷却し、亜硝酸ソーダ34.5g(0.5mol)水100mlの溶液を加える。

【0079】別に3リットルのビーカーに塩酸300ml、水100ml、氷100gを加えたものを用意する。0℃以下に保ちつつ(氷を加えながら)上記塩酸溶

液に先に用意した5, 8-ジカルボン酸-1-ナフチルアミンと亜硝酸ソーダの混合液を滴下する。滴下終了後(30分)さらに30分攪拌、ついで尿素10gを加えて過剰の亜硝酸を分解させ(アワが出る)アミンのジアゾ溶液とする。別に5リットルのビーカーに塩化第二銅(2水和物)170g(1mol)、水300ml、アンモニア水500mlの溶液にヒドロキシルアミン(50%)100g(1.5mol)を加えて塩化第一銅溶液とした混合液を調整する。10℃以下で、この混合液に上記アミンのジアゾ溶液を加え(アワが出る)、更に10~15℃で2時間攪拌する。ついで塩酸600mlを入れ、析出した結晶を濾過し、塩酸水で洗い、1, 1-ジナフチル-5, 8-5', 8'-テトラカルボン酸の粗生物を得る。

【0080】この粗品を酸化マグネシウム100g、水4リットルの懸濁液に分散させ60℃まで加熱し、充分に可溶分を抽出する。熱時濾過し、温水1リットルで洗う。濾液と洗浄液を合わせ、これに塩酸100mlを加える。析出した結晶を濾過し、1N塩酸で充分に洗う。

【0081】こりにより53gの白色結晶1, 1-ジナフチル-5, 8-5', 8'-テトラカルボン酸を得た。

【0082】(合成例6・・・中間体 アンスアンスロン-3, 8-ジカルボン酸の合成) 硫酸500mlに上記1, 1-ジナフチル-5, 8-5', 8'-テトラカルボン酸53gを入れ、70~80℃で1時間加熱する。氷水に注いで析出した赤色結晶を濾過する(反応生成物47g)。これをジメチルホルムアミドより再結晶して目的とする中間体 アンスアンスロン-3, 8-ジ

カルボン酸の粗製品34gを得た。

【0083】(合成例7・・・中間体 アンスアンスロン-3, 8-ジカルボン酸ジクロライドの合成) 上記のアンスアンスロン-3, 8-ジカルボン酸2.0gをベンゼン20mlと塩化チオニル20mlに分散し、シメチルホルムアミド10滴加えて3時間加熱還流した。一夜放置後、減圧下溶媒を留去しアンスアンスロン-3, 8-ジカルボン酸ジクロライド粗製品を得た。

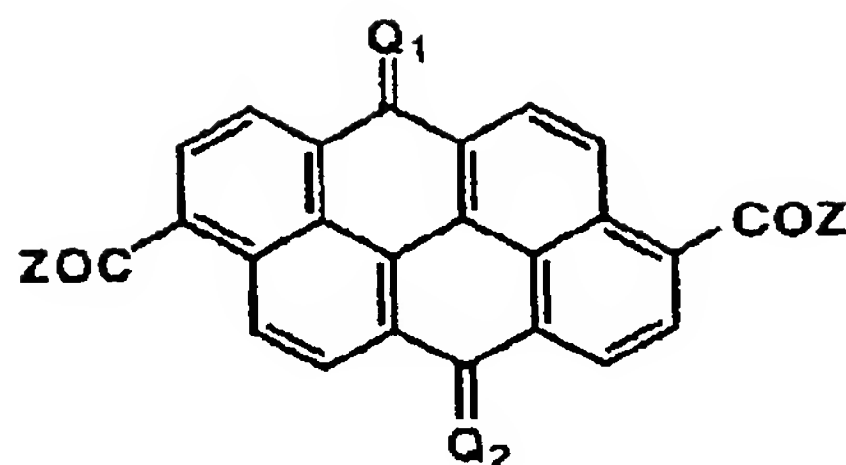
【0084】(合成例8・・・化合物11-1の合成) 上記アンスアンスロン-3, 8-ジカルボン酸ジクロライド粗製品全量をオルトジクロルベンゼン50mlに分散し、これに $\alpha$ -メチルベンジルアルコール10mlを加えて140℃で2時間反応、終了後、ついで水蒸気蒸留で過剰のアルコールとODBを除き、残った赤色固体をカラムで分離精製した(シリカゲル:トルエン/酢酸エチル=9/1)。

【0085】(合成例9・・・化合物11-8の合成) 前述のアンスアンスロン-3, 8-ジカルボン酸ジクロライド粗製品全量をオルトジクロルベンゼン50mlに分散し、これにイソブチルアミン10mlを加えて130℃で2時間反応、終了後、ついで水蒸気蒸留で過剰のアミンとODBを除き、残った赤色固体をカラムで分離精製した(シリカゲル:トルエン/酢酸エチル=7/3)。

【0086】本発明の一般式(11)で表される化合物の具体例を示す。

【0087】

【化47】



化合物 No.	Q <sub>1</sub>	Q <sub>2</sub>	Z
11-1	O	O	-OCH <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> )Ph
11-2	O	O	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{O}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$
11-3	O	O	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$
11-4	O	NCN	-OCH <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> )Ph
11-5	NCN	NCN	-OCH <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> )Ph
11-6	O	O	-N(i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>
11-7	O	O	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$
11-8	O	O	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ -\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$
11-9	O	NCN	-N(i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>
11-10	NCN	NCN	-N(i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>

【0088】本発明の一般式(12)で表される化合物の合成には色々な経路が考えられる。

【0089】一般式(12)-1の化合物はJ. Chem. Soc 3393 (1957)に記載されたように9,9-ジクロロフルオレノンとアンスロンから合成していくのも一つの方法である。また式(12)-2の化合物はアンスロンとホルムアルデヒドから10-メチレンアンスロンを合成し(Ber., 69, 1686 (1936))、これとフマル酸から閉環していくのも一つの方法である(UPA1978062 (1933))。

【0090】(合成例10・・・中間体 9,9-ジクロロフルオレノンの合成)フルオレノン18gと5塩化リン23.0g(1.1mol比)をオキシ塩化リン5ml、トルエン20mlに分散し、3時間加熱還流する。反応終了後、減圧下溶媒を留去し、酢酸30mlを加え、折出した結晶を濾過し9,9-ジクロロフルオレノン16.2gを得た。

【0091】(合成例11・・・例示化合物12-1の合成)アンスロン5.4gと上述のジクロロフルオレノン6.0gを混合し、150~170℃の油浴に2時間漬けた。反応後カラム1(シリカゲル:トルエン/ヘキサン)で分離精製し、化合物12-1を得た(カラム上では紫色、取り出すと緑、2.20g)。

【0092】(合成例12・・・例示化合物12-6の

合成)例示化合物12-1を2.0gと、マロノニトリル2.0gをテトラヒドロフラン50mlに溶解し、15℃以下で四塩化チタン5.0gと四塩化炭素15mlの溶液を加えた。ついで20分後ピリジン6mlを加え、同温度で2時間攪拌、ついで室温で一夜放置した。

【0093】反応終了後、弱塩酸水に注ぎ、トルエンで抽出、水で洗い、ついで炭酸ソーダ水溶液で洗い、水で洗い、最後に濃縮してカラムで単離精製した。1.2g(合成例13・・・中間体 10-メチレンアンスロンの合成)アンスロン4.0g(0.0206mol)をメタノール50mlに分散しホルムアルデヒド水溶液(37%)1.80g(0.021mol)を加え、ピペリジンを5滴添加して1.5時間加熱還流した。水10mlを加え結晶を析出させた。その粗結晶よりトルエンで抽出し、トルエン可溶分をカラムで分離し淡黄色結晶1.5gを得た。

【0094】(合成例14・・・中間体 2-ベンズアンスロンカルボン酸の合成)上記のメチレンアンスロン3.0gとフマル酸2.0gをニトロベンゼン10mlに分散し、170~180℃で2時間反応させる。冷却後、トルエン30mlを加え折出した結晶を濾過し目的物を得た(収量2.05g)。

【0095】(合成例15・・・例示化合物12-11の合成)上記の2-ベンズアンスロンカルボン酸2.0gをトルエン50mlに分散しn-オクタノール8ml



を加え、硫酸15滴を加えて15時間加熱還流した。溶媒を留去したのち、*n*-ヘキサンを加えて析出した結晶をろ過する。粗結晶よりトルエンで抽出し、トルエン可溶分をカラムで分離した(収量2.1g)。

【0096】(合成例16・・・例示化合物12-6の合成)例示化合物12-6 2.0gと、マロノニトリル2.0gをテトラヒドロフラン50mlに溶解し、15℃以下で四塩化チタン5.0gと四塩化炭素15mlの溶液を加えた。ついで20分後ピリジン6mlを加

え、同温度で2時間攪拌、ついで室温で一夜放置した。

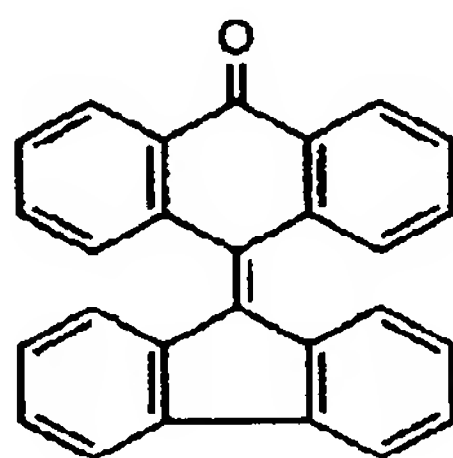
【0097】反応終了後、弱塩酸水に注ぎ、トルエンで抽出、水で洗い、ついで炭酸ソーダ水溶液で洗い、水で洗い、最後に濃縮してカラムで単離精製した(収量1.0g)。

【0098】本発明の一般式(12)で表される化合物の具体例を示す。

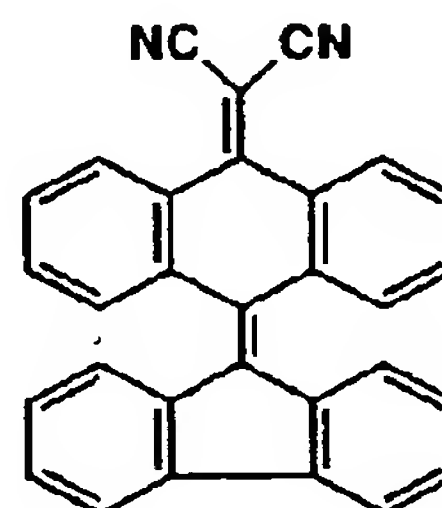
【0099】

【化48】

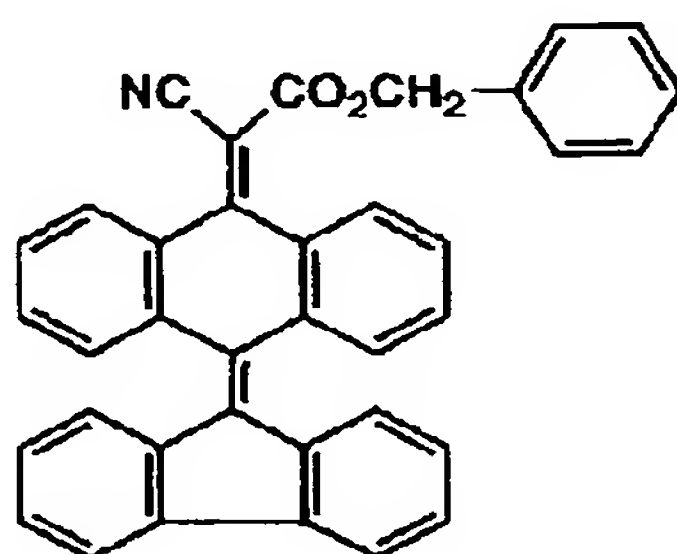
12-1



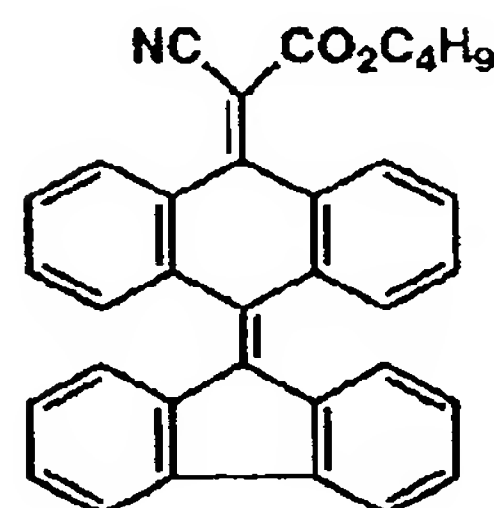
12-2



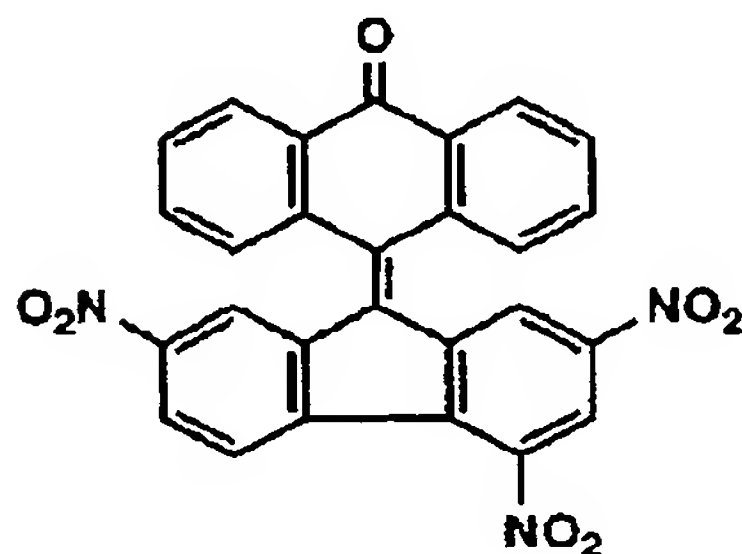
12-3



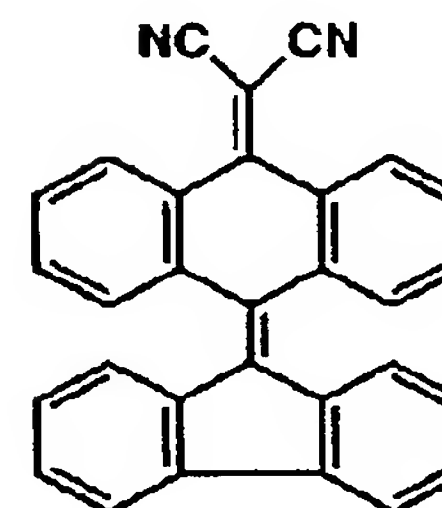
12-4



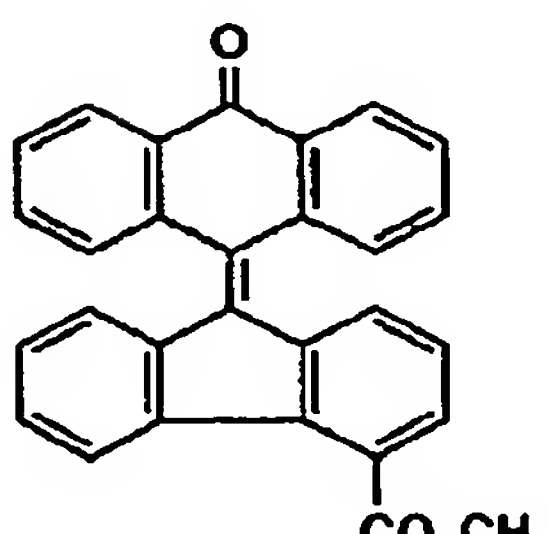
12-5



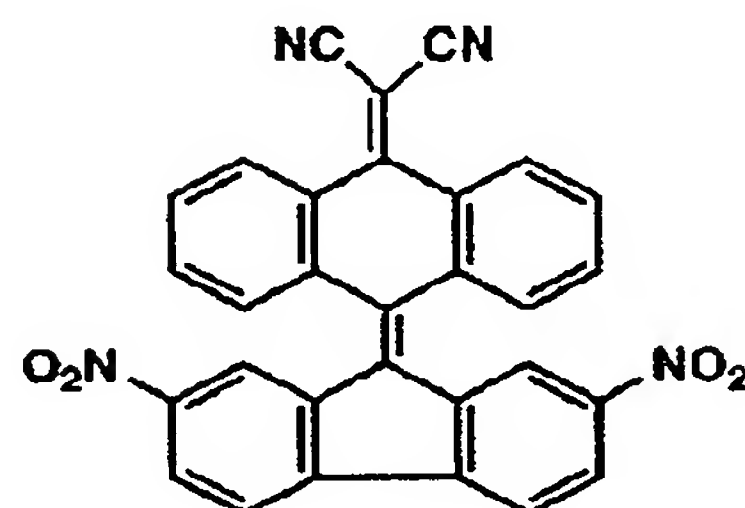
12-6



12-7



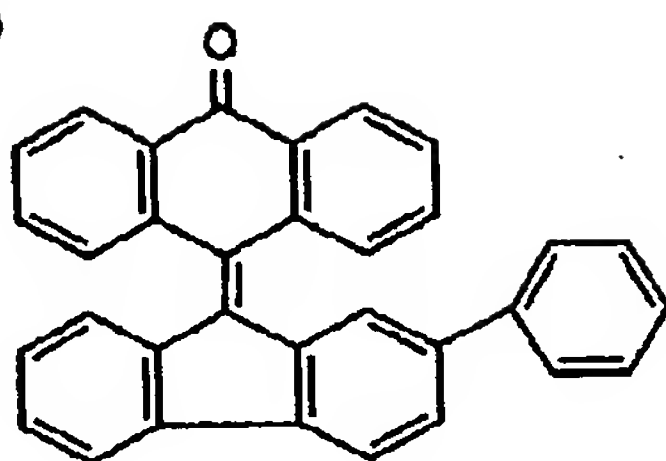
12-8



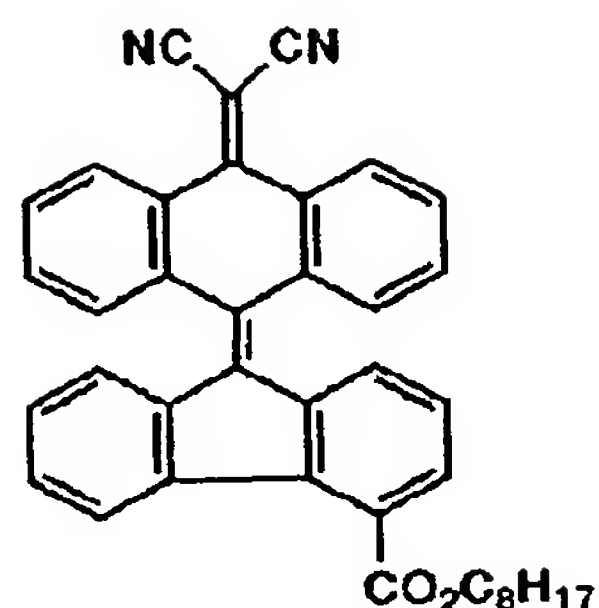
【0100】

【化49】

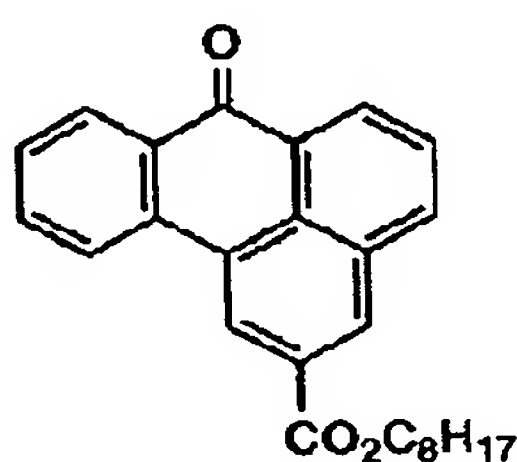
12-9



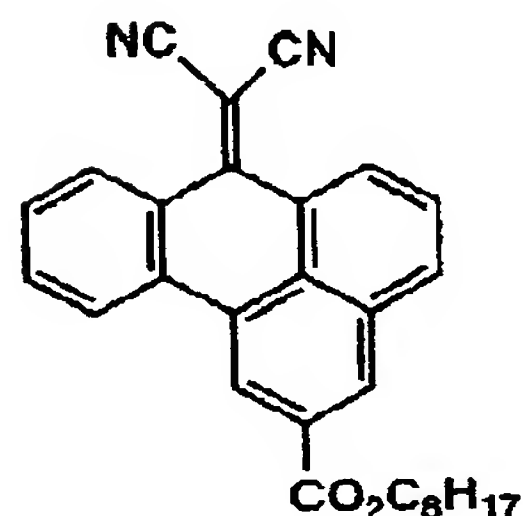
12-10



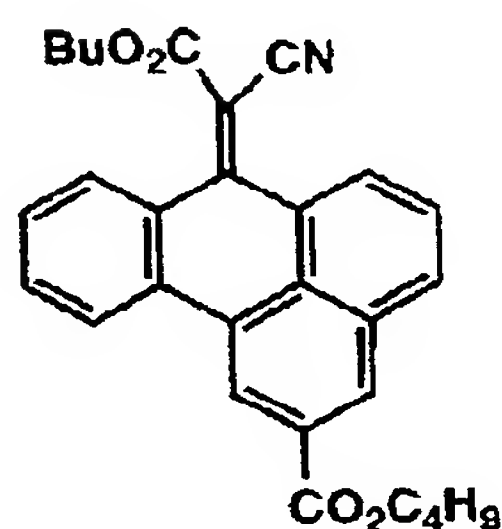
12-11



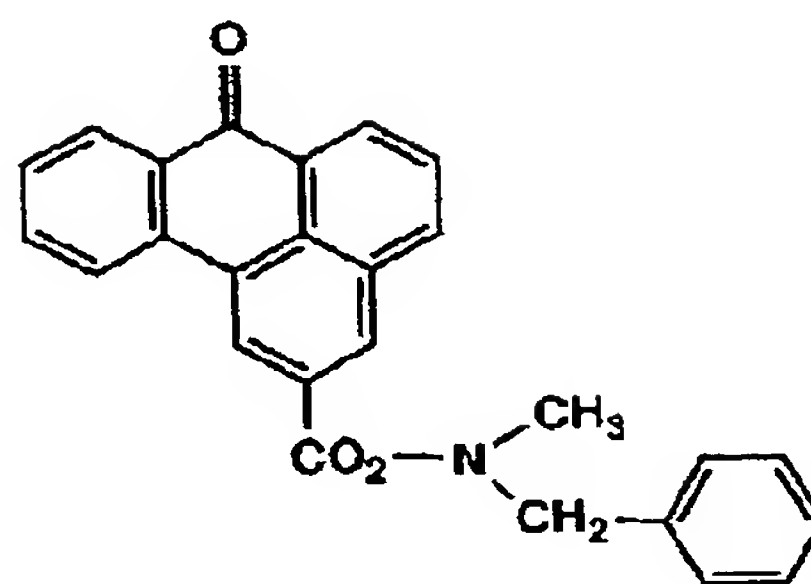
12-12



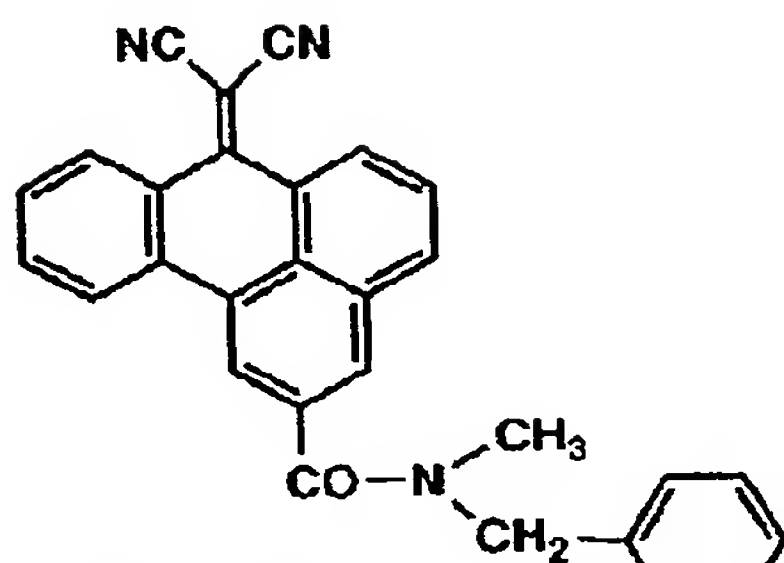
12-13



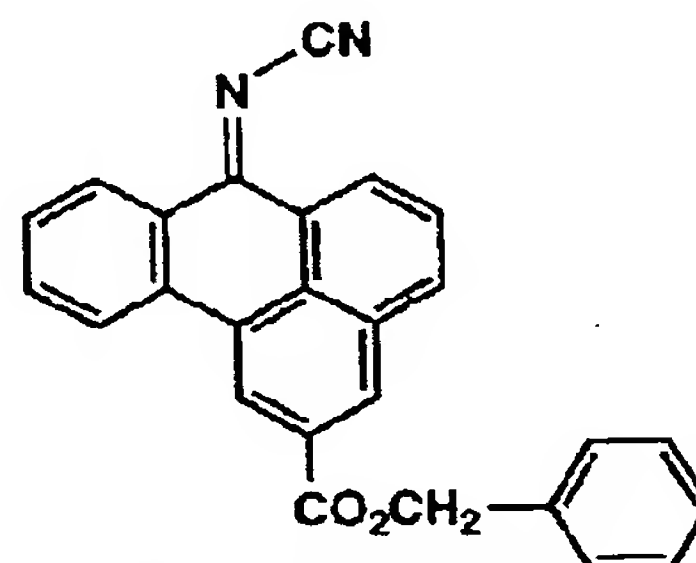
12-14



12-15



12-16



【0101】次に、前記一般式(13)にて表される化合物において、 $R_1$ 、 $R_2$ は各々置換、無置換のアルキル基、アリール基、複素環基であり、置換、無置換のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ドデシル基等が挙げられるが、炭素数4以上の分岐アルキルが特に好ましい。置換、無置換のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基等が挙げられ、置換、無置換の複素環基としてはピリジル基、チア

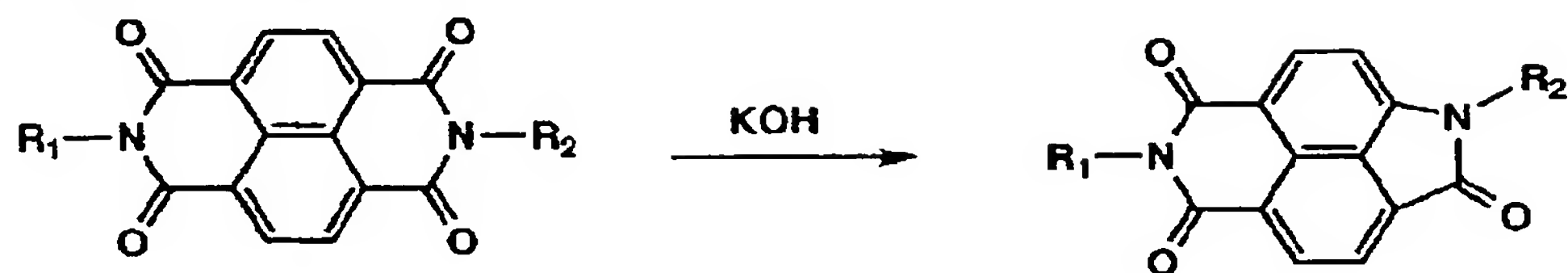
ゾリル基、オキサゾリル基、イミダゾリル基、フリル基、ピロリル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、セレナゾリル基、スルホラニル基、ピペリジニル基、ピラゾリル基、テトラゾリル基等が挙げられる。アルキル基、アリール基、複素環基上の置換基としては、アルキル基、アリール基、複素環基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。これらの基は、さらに上記した置換基等によって置換されていてもよい。

【0102】本発明の一般式(13)で表される化合物

は、下記の反応式にしたがい、Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 34, 2234 (1995) に記載の方法で合成することができる。

【0103】

【化50】

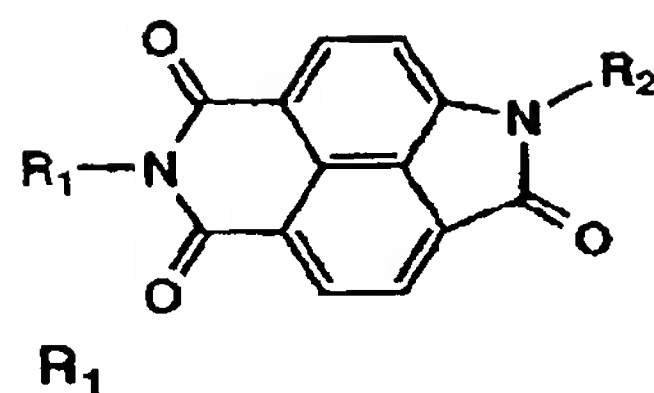


【0104】以下に、本発明の一般式(13)で表される化合物の具体例を挙げるがこれによって本発明の電子輸送物質が限定されるものではない。

【0105】

【化51】

一般式(13)

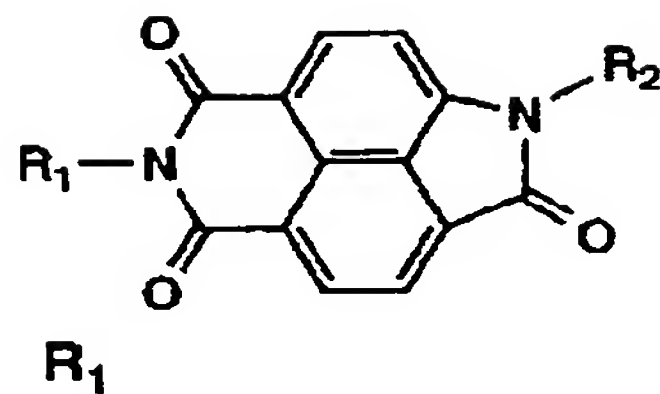


	$R_1$	$R_2$
13-1	$CH_3$	$CH_3$
13-2	$(CH_3)_2CH$	$(CH_3)_2CH$
13-3	$n-C_4H_9$	$n-C_4H_9$
13-4	$CH_3CH_2-\underset{\substack{  \\ CH_3}}{CH}$	$CH_3CH_2-\underset{\substack{  \\ CH_3}}{CH}$
13-5	$CH_3-\underset{\substack{  \\ CH_3}}{CH}-\underset{\substack{  \\ CH_3}}{CH}$	$CH_3-\underset{\substack{  \\ CH_3}}{CH}-\underset{\substack{  \\ CH_3}}{CH}$
13-6	$(C_2H_5)_2CH$	$(C_2H_5)_2CH$
13-7	$CH_3-\underset{\substack{  \\ CH_3}}{CH}CH_2-\underset{\substack{  \\ CH_3}}{CH}$	$CH_3-\underset{\substack{  \\ CH_3}}{CH}CH_2-\underset{\substack{  \\ CH_3}}{CH}$
13-8	$n-C_5H_{11}-\underset{\substack{  \\ CH_3}}{\overset{\substack{  \\ CH_3}}{C}}CH_2$	$n-C_5H_{11}-\underset{\substack{  \\ CH_3}}{\overset{\substack{  \\ CH_3}}{C}}CH_2$
13-9		
13-10		
13-11		
13-12		

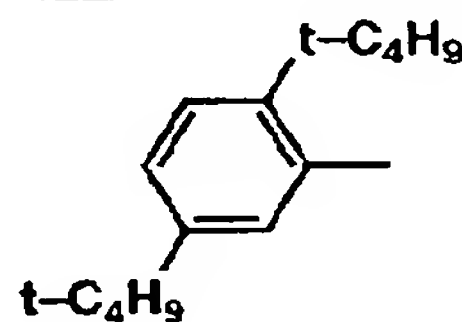
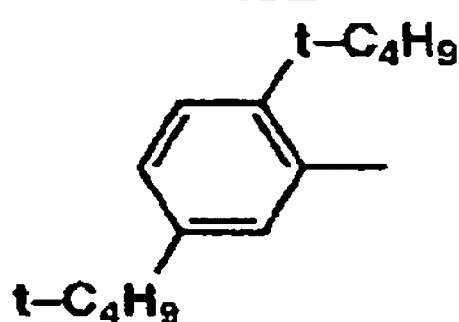
【0106】

【化52】

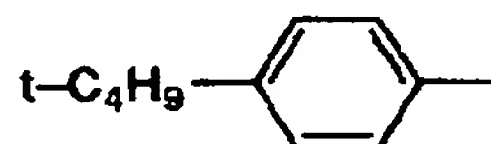
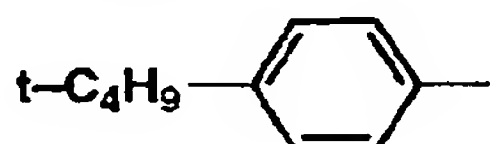
一般式(13)



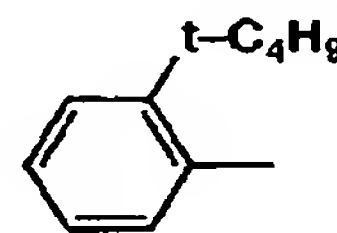
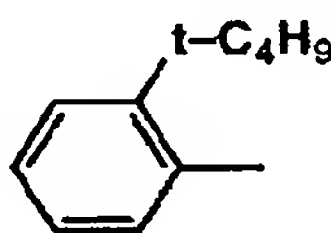
13-13



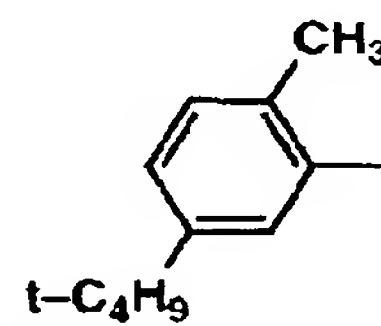
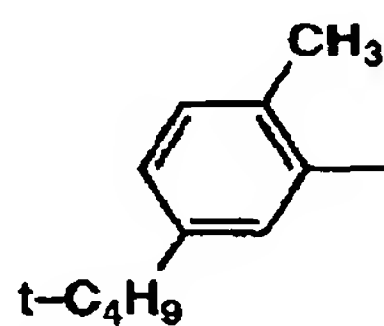
13-14



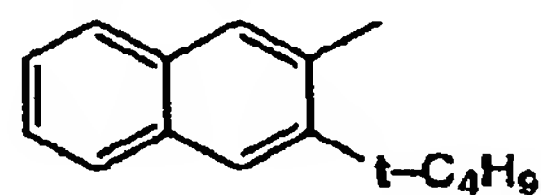
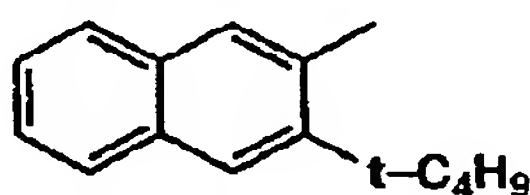
13-15



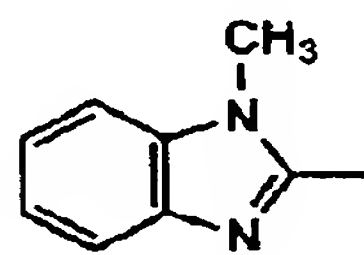
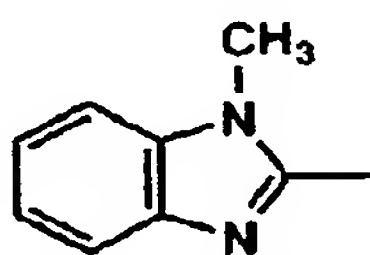
13-16



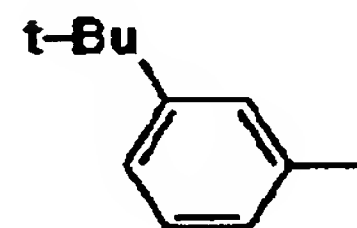
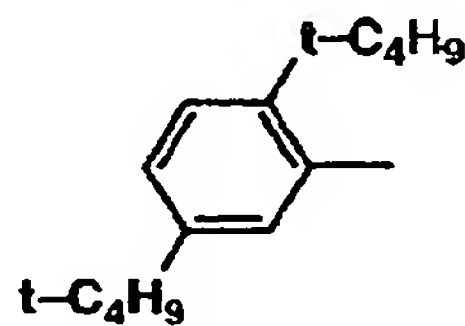
13-17



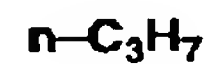
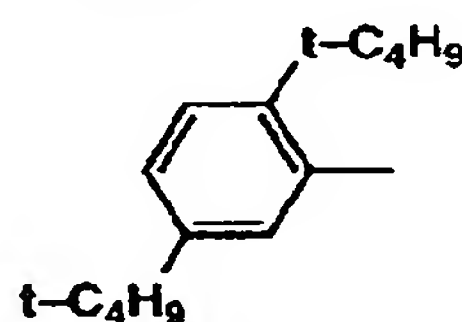
13-18



13-19



13-20



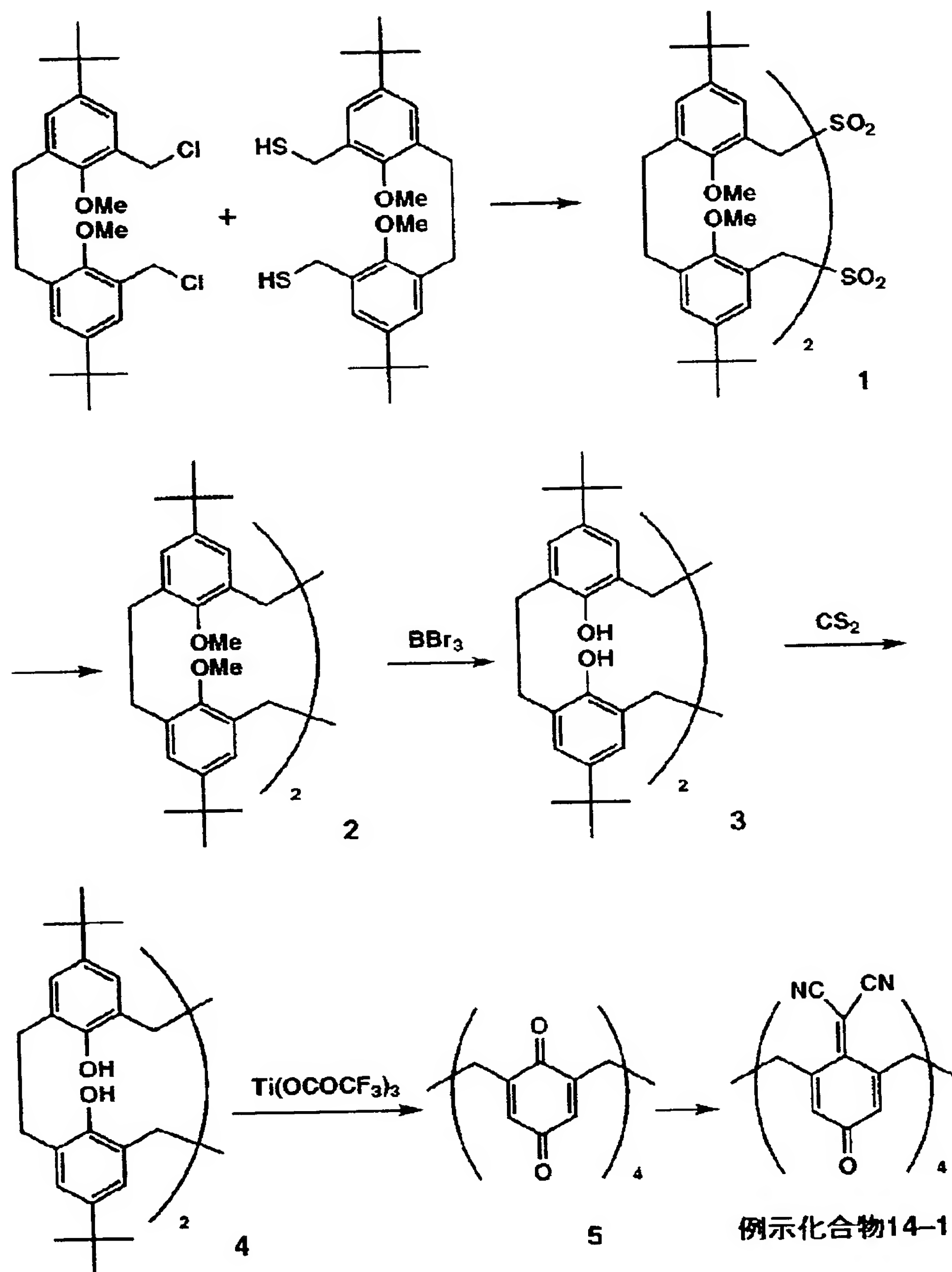
【0107】本発明の一般式(14)で表される電子輸送性物質も公知の方法により合成する事が出来る。

【0108】例えば、代表的な化合物につき具体的に示せば、下記の如くである。

【0109】(合成例17)

【0110】

【化53】



【0111】同様にして、原料を変化させる事でいろいろな化合物を合成する事が出来る。

【0112】上記のスキームに従い、例示化合物14-1を合成した。化合物1～5は、J. Org. Chem. 55, 2404 (1990) に合成法は記載されている。次に、5の化合物5.36g (0.01モル)と、マロニトリル4.62g (0.07モル)をジクロルメタン150mlに溶かし、10℃以下で、四塩化チタン10mlを滴下し、15分後同温度でピリジン10mlを滴下する。室温で4時間攪拌後、一晩放置し、エバポレートして、ジクロルメタンを除き、水300ml/HCl20mlを加え分解する。トルエンで抽出して、炭酸ソーダ水溶液で洗う、トルエン層を濃縮して

後、カラムで分離して、例示化合物14-1の赤色結晶1.2gを得た。

【0113】このものは質量分析測定によって、構造を確認した。

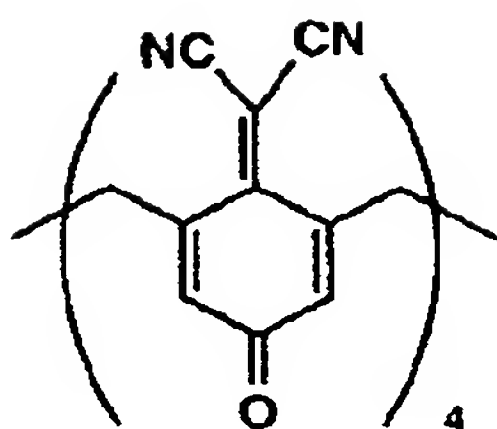
【0114】その他の一般式(14)で表される化合物は、同様に、置換基等を変更し、合成を行う事ができる。

【0115】次に、本発明の一般式(14)で表される電子輸送物質の具体例について述べるがこれによって本発明の電子輸送物質が限定されるものではない。

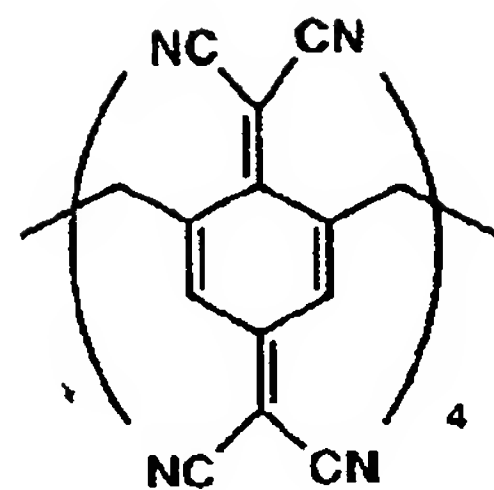
【0116】

【化54】

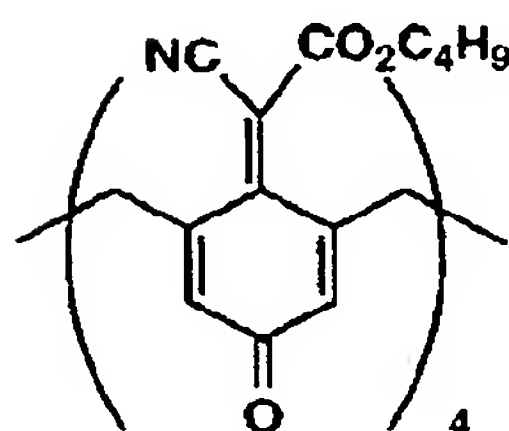
14-1



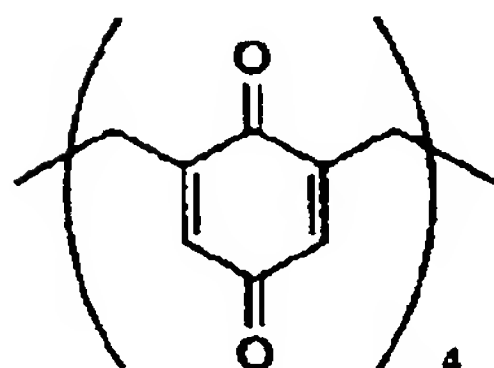
14-6



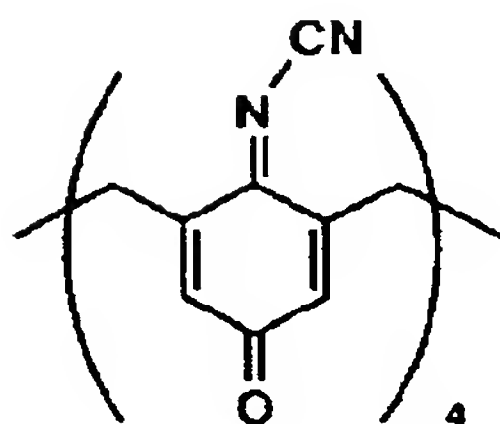
14-2



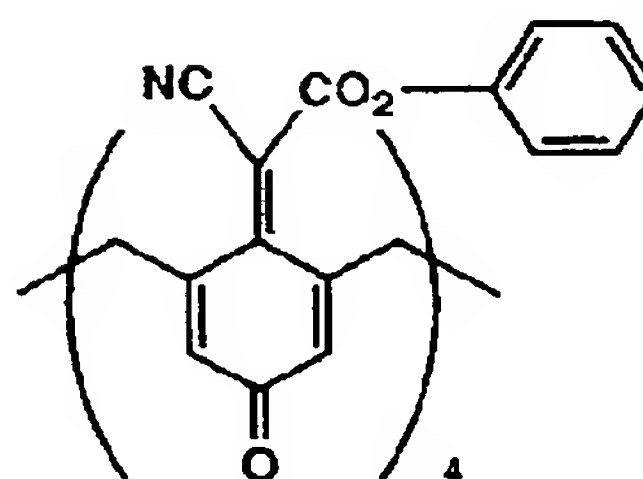
14-7



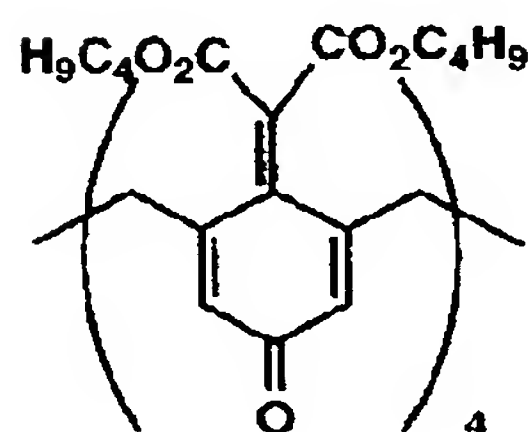
14-3



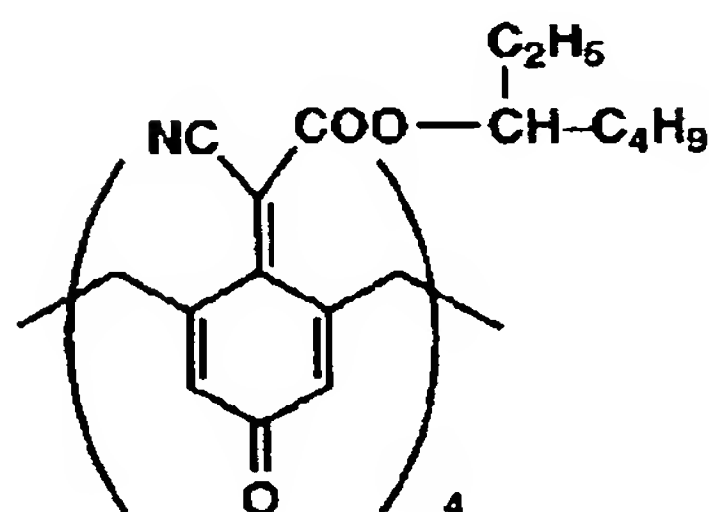
14-8



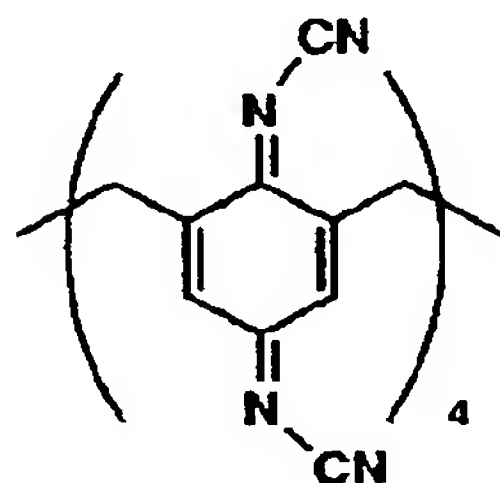
14-4



14-9



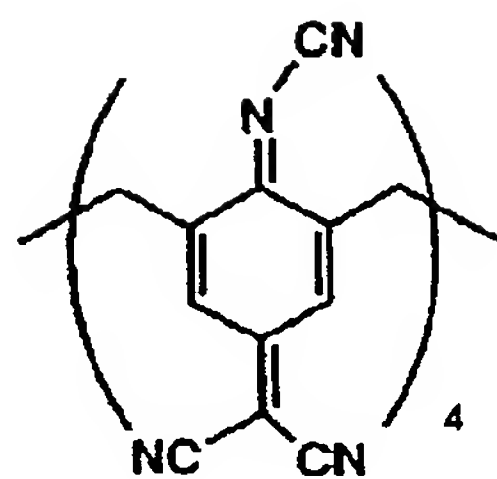
14-5



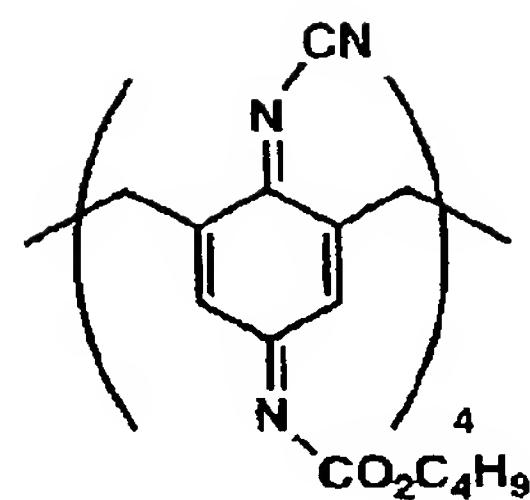
【0117】

【化55】

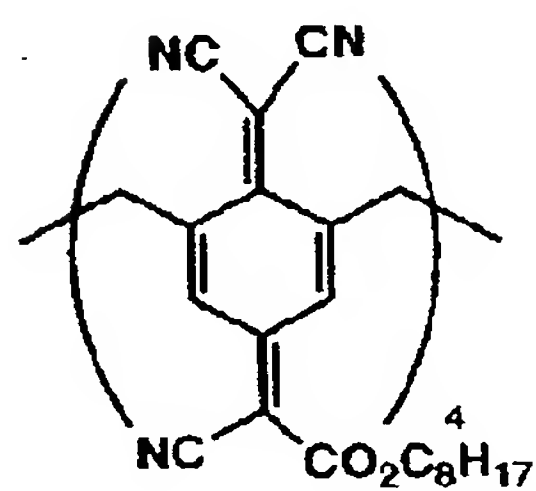
14-10



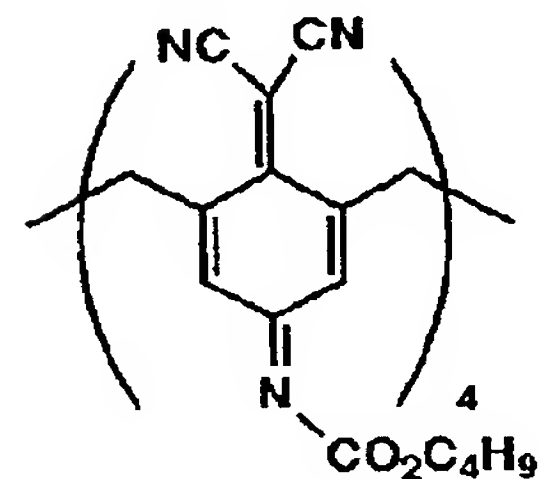
14-15



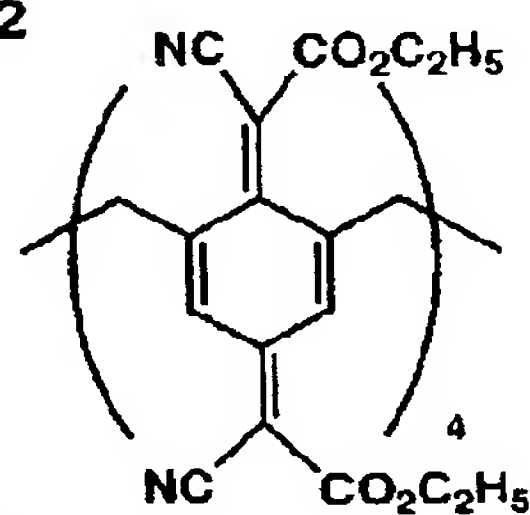
14-11



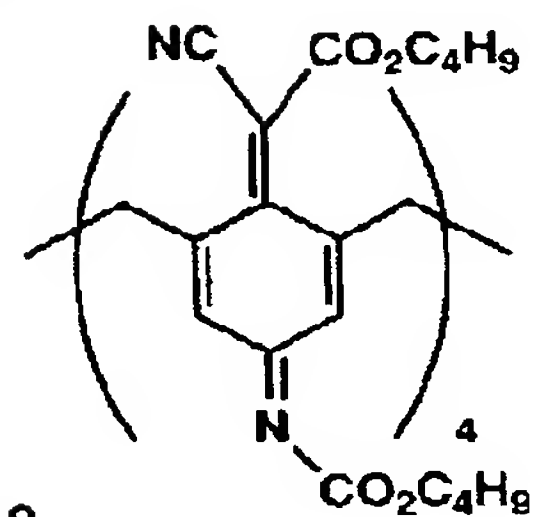
14-16



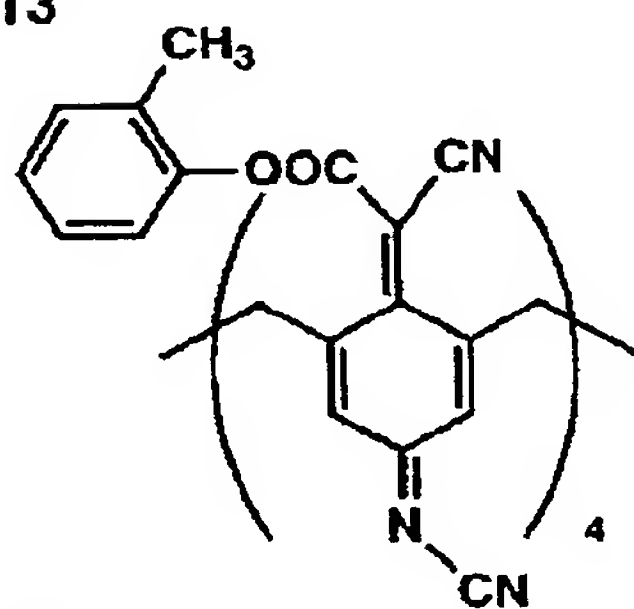
14-12



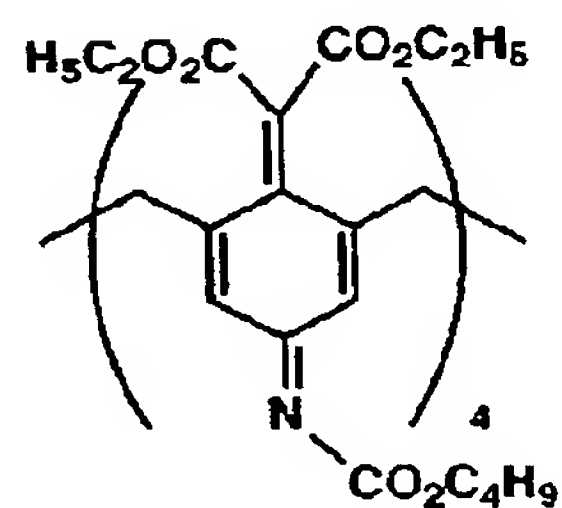
14-17



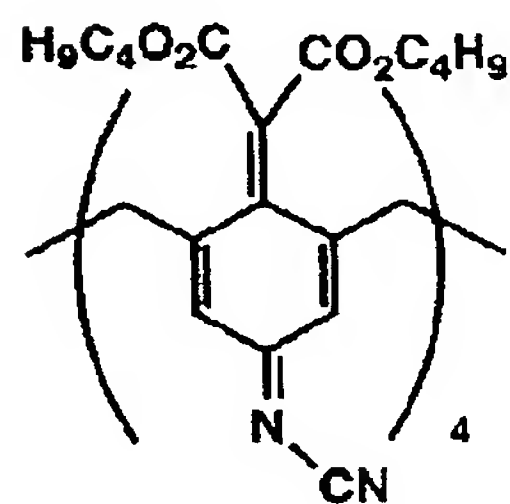
14-13



14-18



14-14

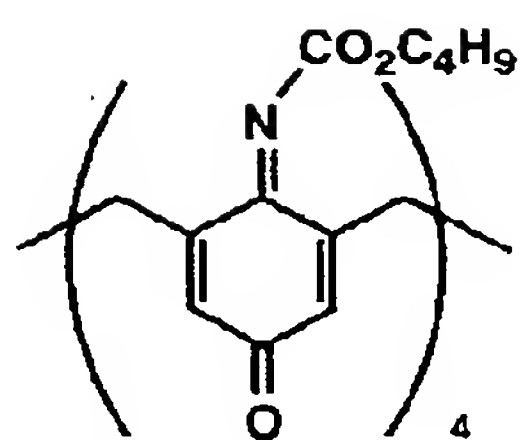


【0118】

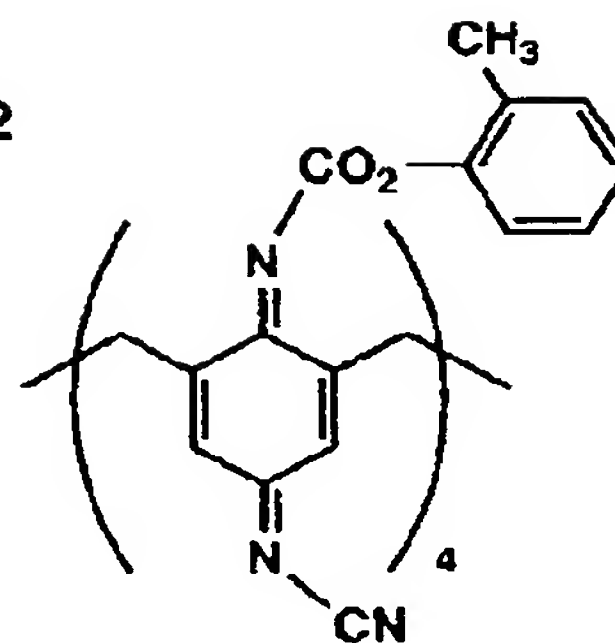
【化56】



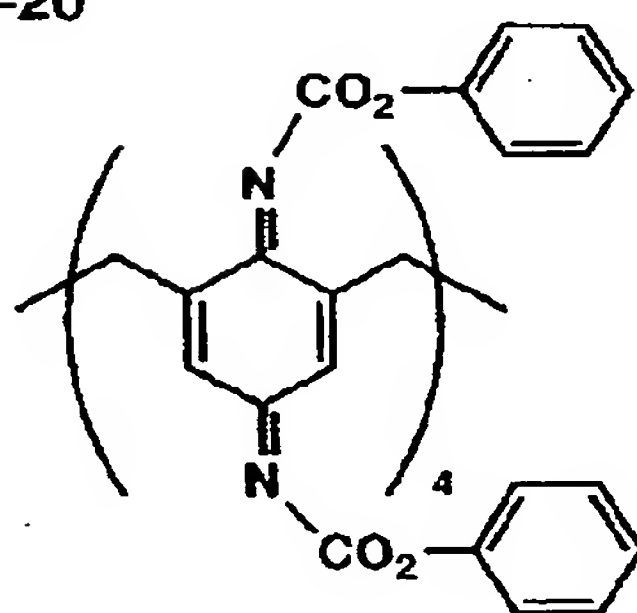
14-19



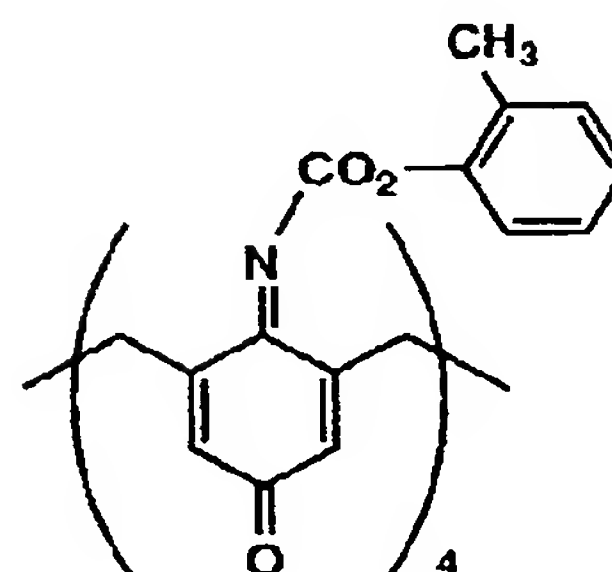
14-22



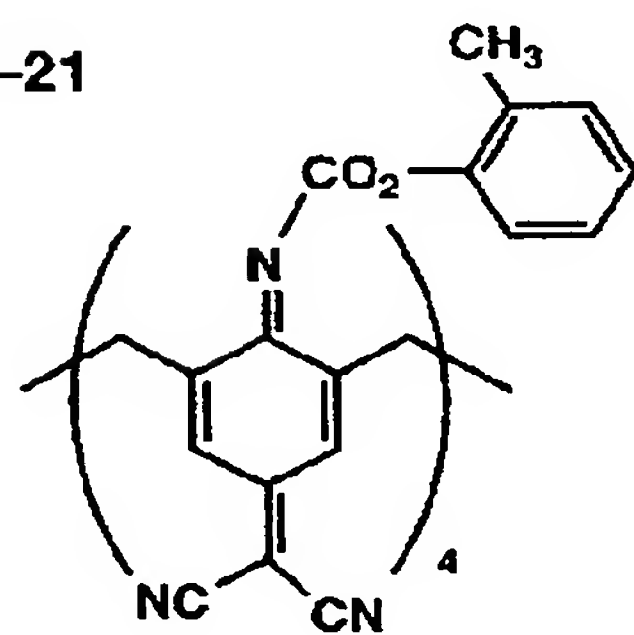
14-20



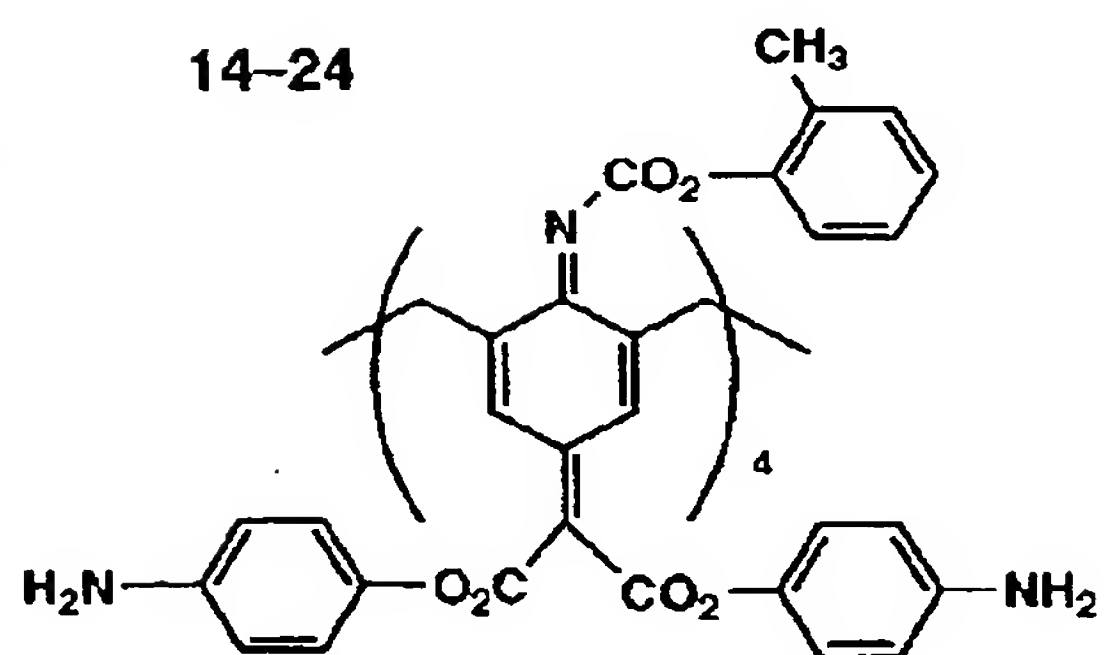
14-23



14-21

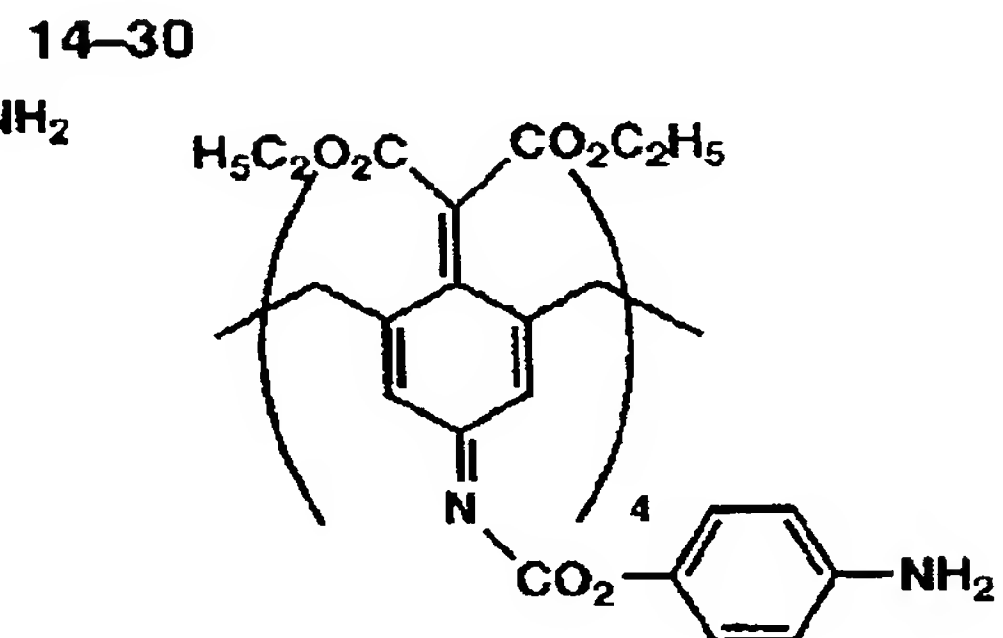
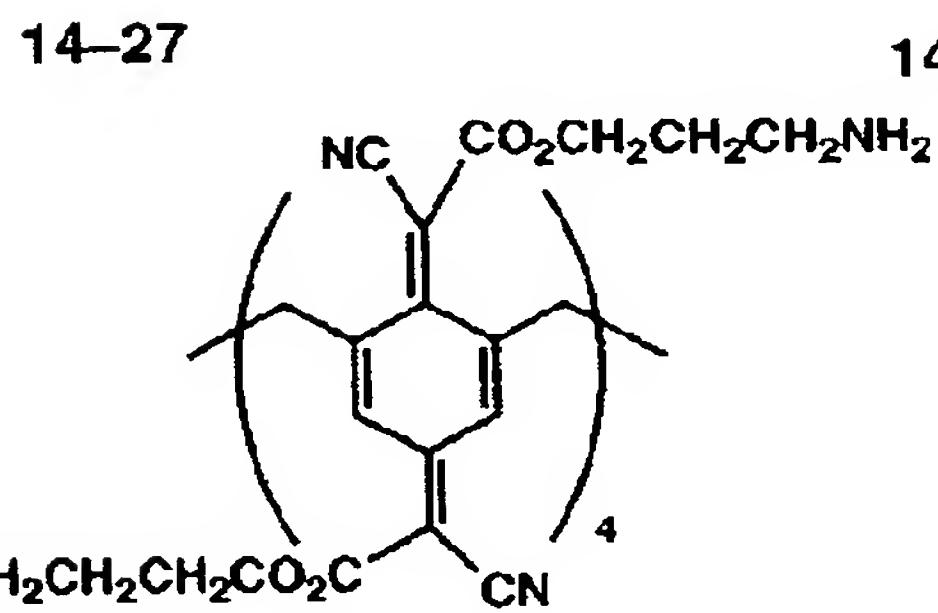
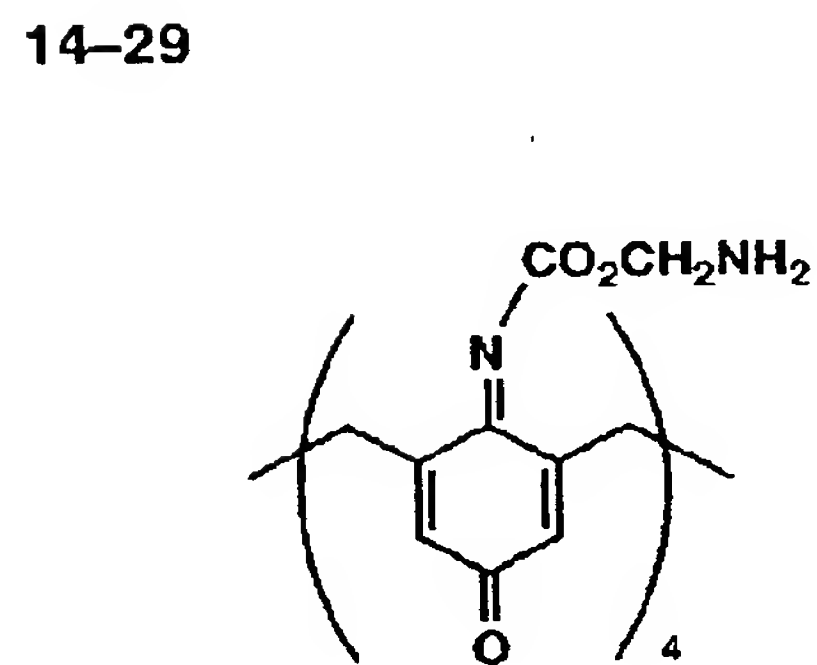
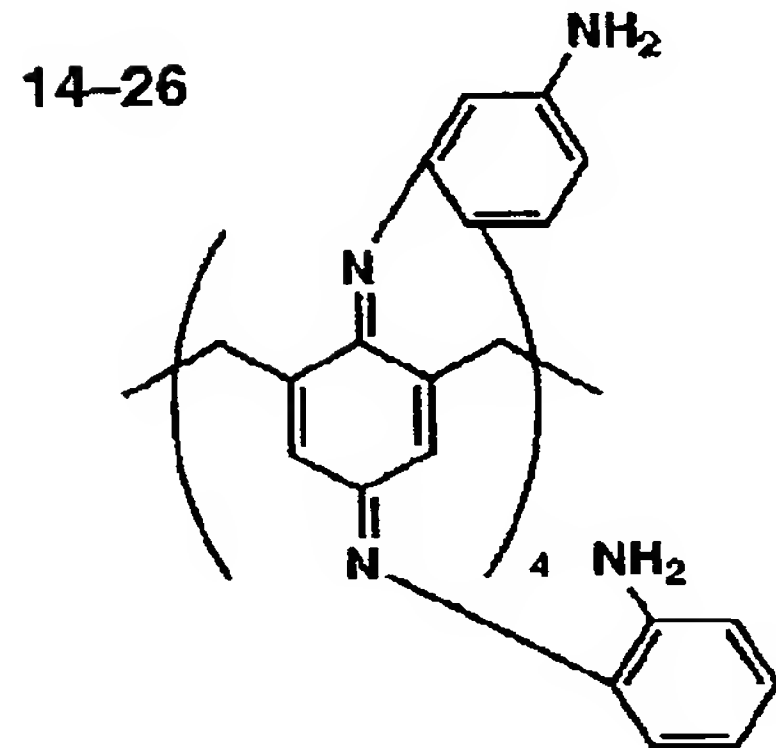
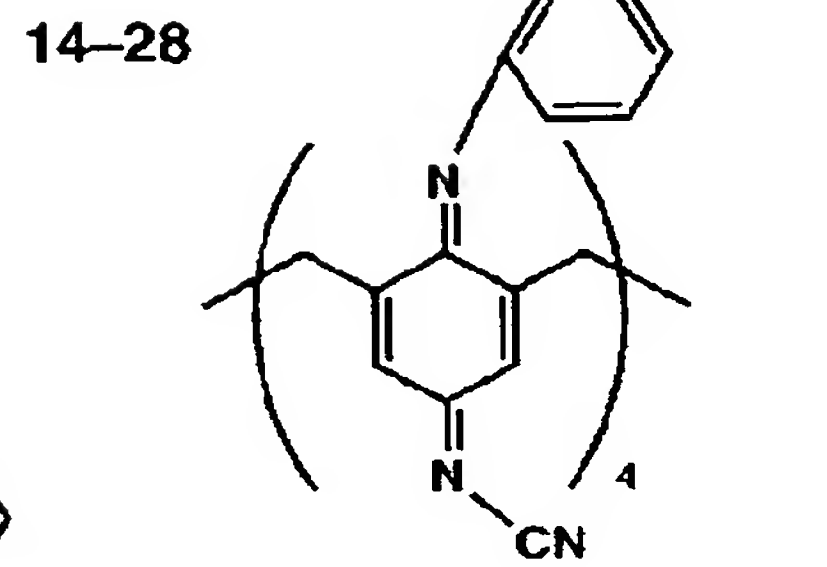
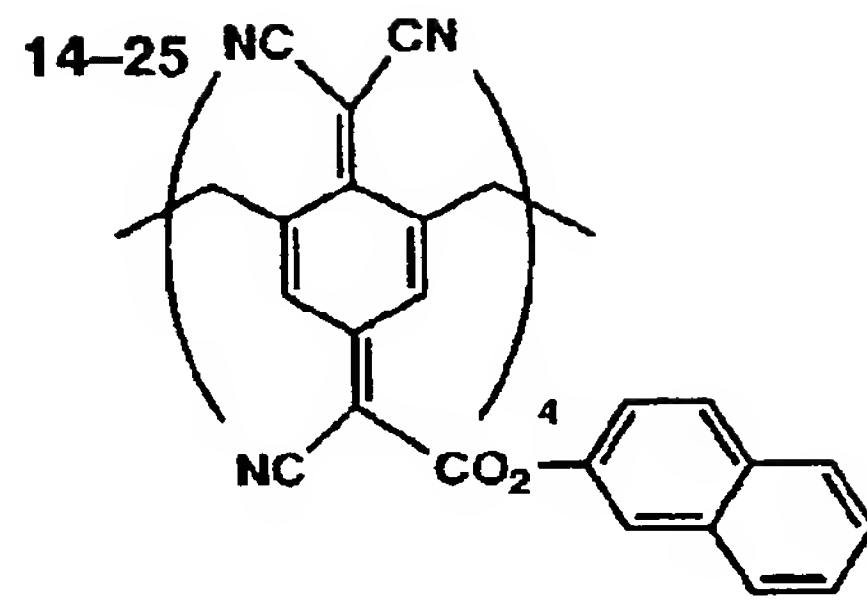


14-24



【0119】

【化57】



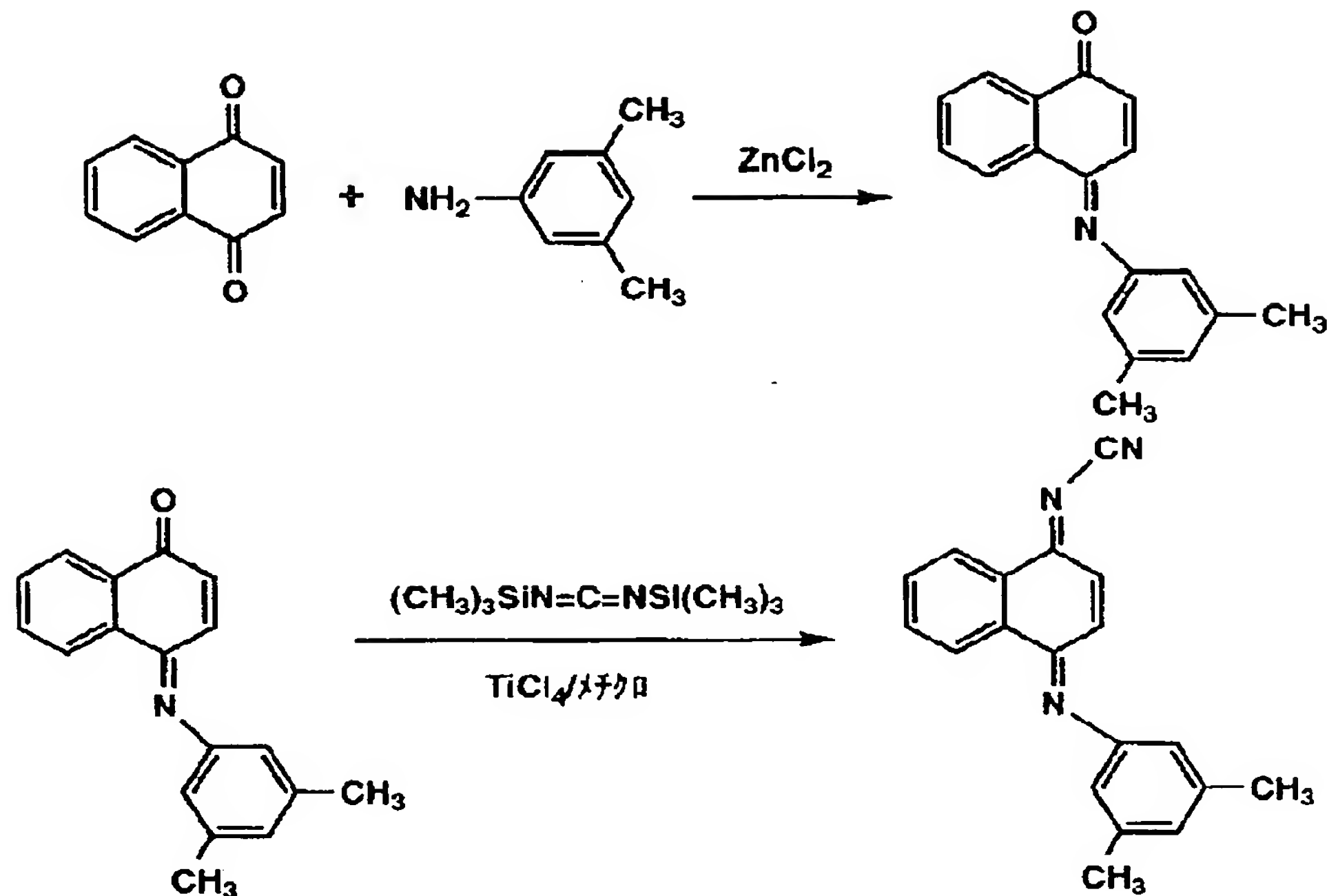
【0120】さらに本発明の一般式(15)で表される電子輸送性物質も公知の方法により合成する事が出来る。

【0121】例えば、代表的な化合物につき具体的に示

せば、下記の如くである。

【0122】

【化58】



【0123】1,4-ナフトキノン5.0g (0.032mol)と3,5-ジメチルアニリン3.06g (0.025mol)を50ml3頸フラスコに入れ $\text{N}_2$ ガスにて置換し、これに塩化亜鉛0.13g (9.5E-4mol)を加えて80℃にて15min.反応を行う。放冷後、水20mlを加えた後、トルエンにて抽出し水洗、乾燥後、トルエンを除去し得られた結晶をカラムにて精製し、目的物4.8g (58%)を得た。

【0124】得られたこの化合物0.5g (1.92E-3mol)をメチレンクロライド20mlに溶解させ内温を5℃まで下げる。これに四塩化チタン0.55g (2.87E-3mol)／メチレンクロライド5mlを内温を5℃に保持したまま滴下し、30分撹拌した。これにビス(トリメチルシリル)カルボジイミド0.5

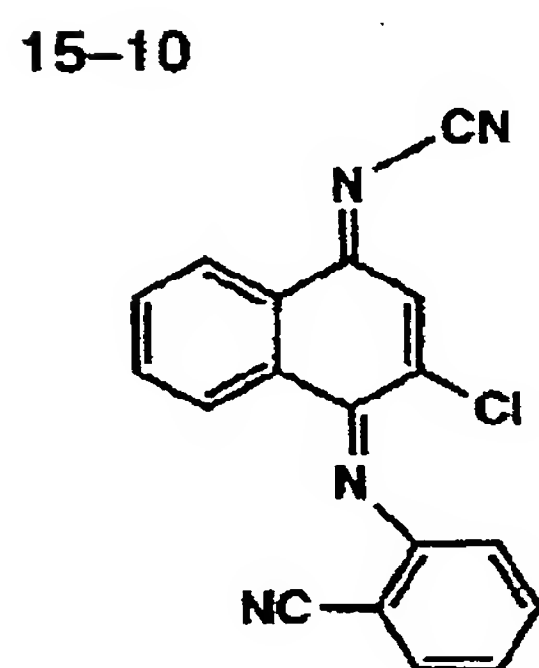
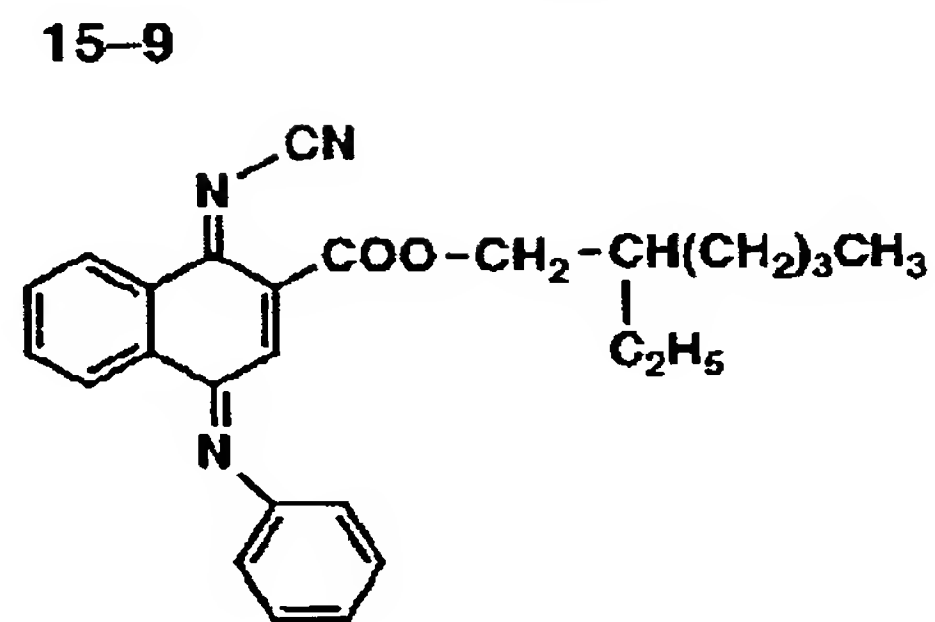
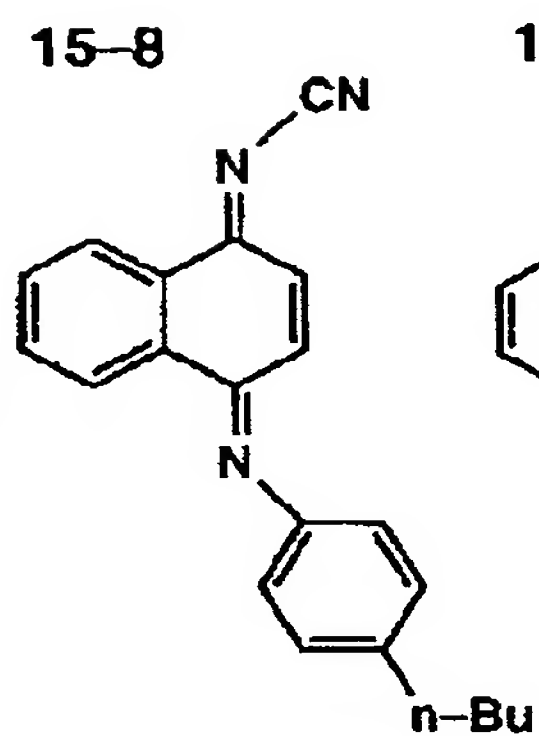
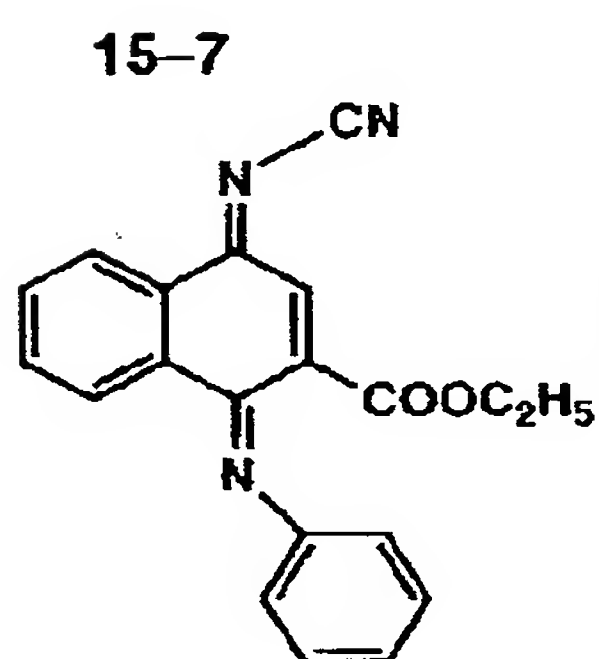
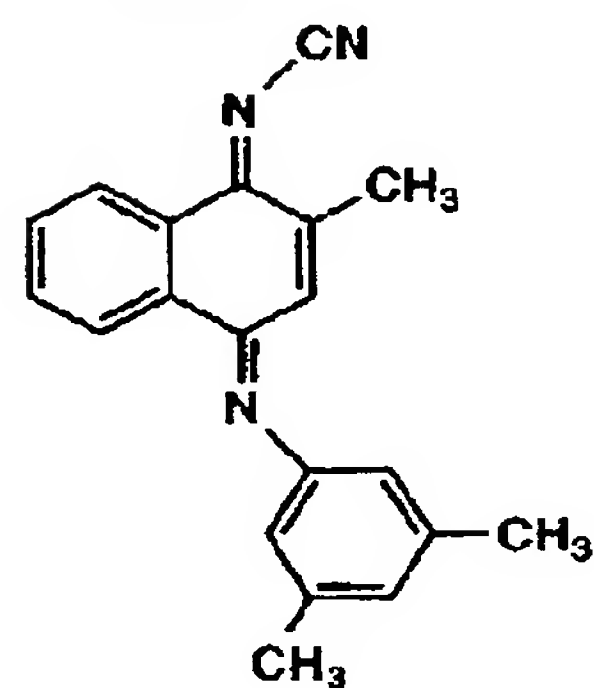
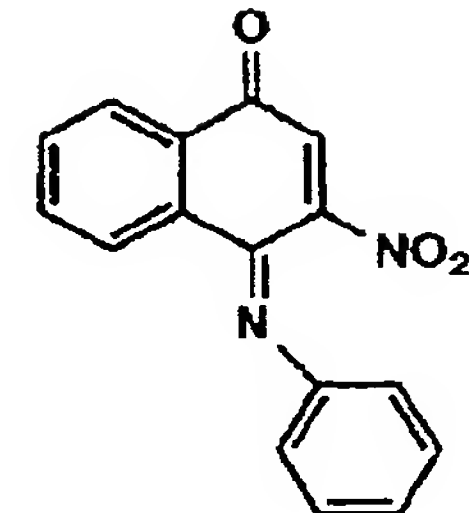
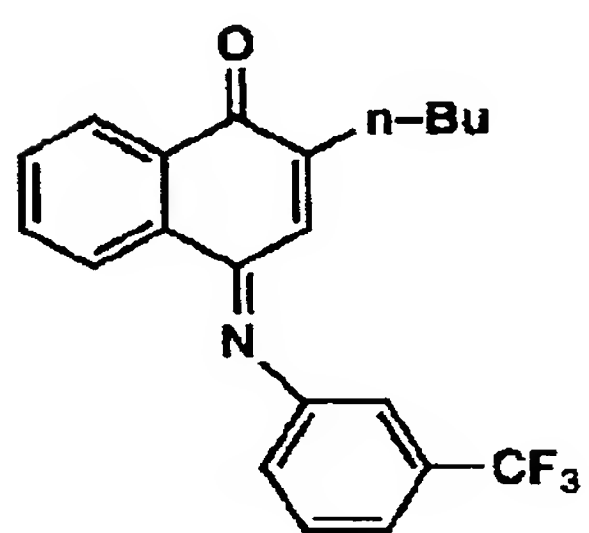
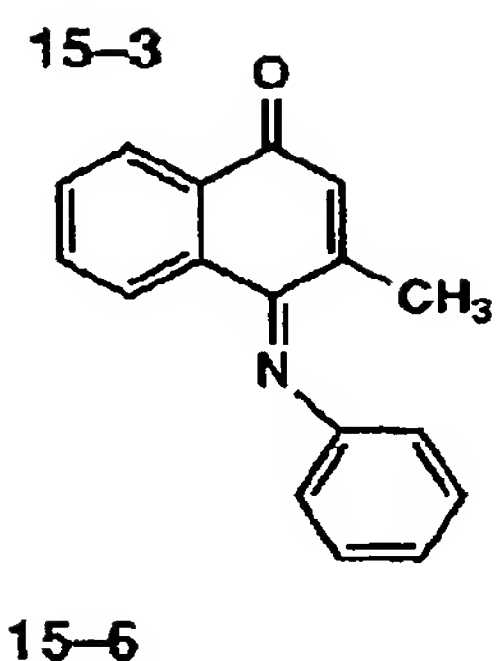
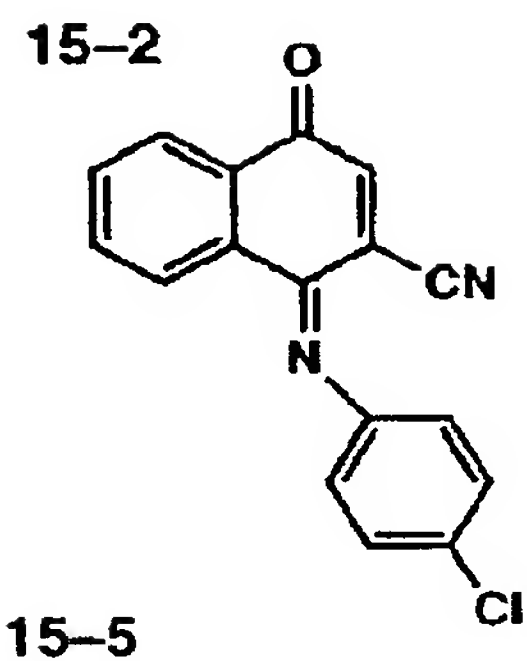
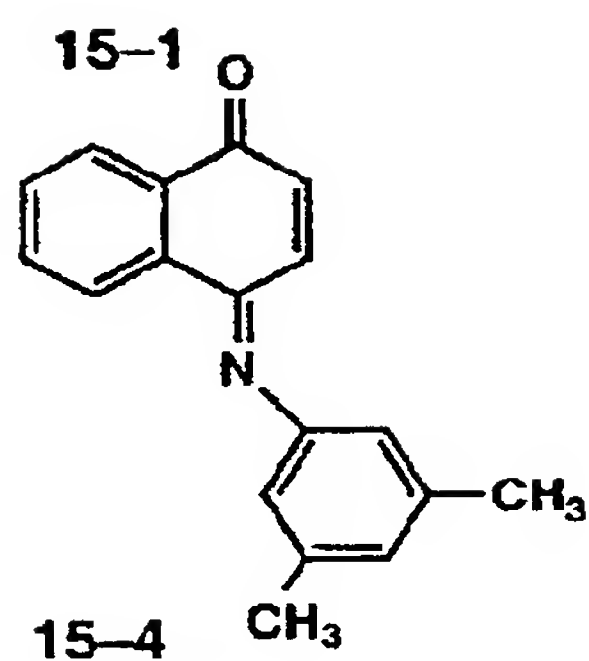
4g (2.87E-3mol)を加えた後に、室温にて1時間撹拌した。反応液を水200mlにあげ、10分撹拌後水層をデカンテーションにより除去し、メチレンクロライドを減圧除去した。得られた結晶を酢酸エチルにて溶解させ水洗、乾燥後、酢酸エチルを減圧除去した。得られた結晶をカラムにて精製し、目的物0.32g (58%)を得た。

【0125】同様にして、原料を変化させる事でいろいろな化合物を合成する事が出来る。

【0126】次に、本発明の一般式(15)で表される電子輸送物質の具体例に付いて述べるがこれによって本発明の電子輸送物質が限定されるものではない。

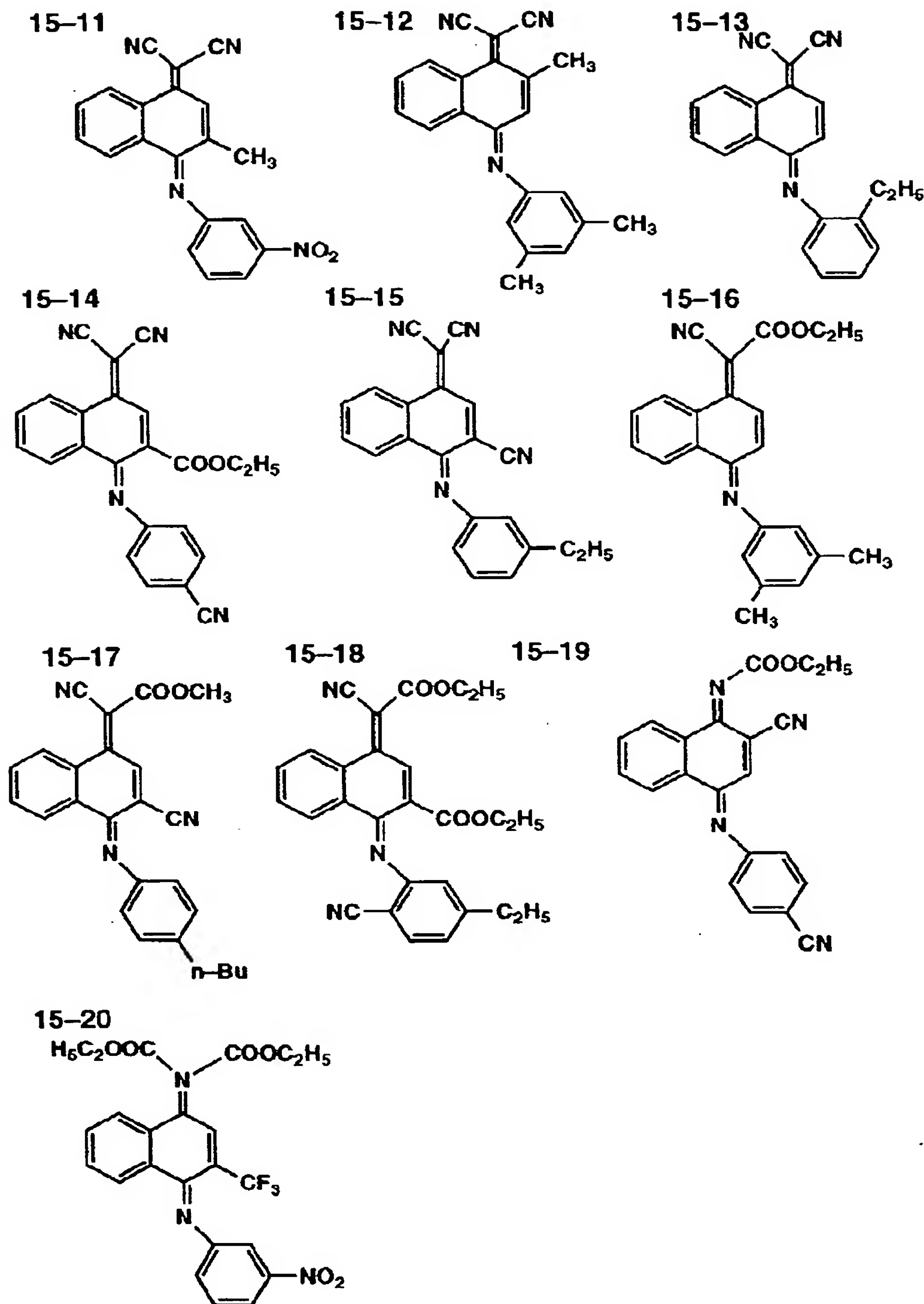
【0127】

【化59】



【0128】

【化60】



【0129】本発明の化合物は優れた電子輸送性を有しており、これをバインダー中に溶解、あるいは分散して電子写真感光体に使用することができる。

【0130】電子写真感光体は導電性支持体の上に有機物からなる感光層からなるもので、感光層は例えば図1に示すような様々な層からなっている。例えば通常の機能分離型負帯電感光体は下から順に中間層、キャリア発生層、キャリア輸送層からなっている（図1の1参照）。さらに保護層を設けてもよい（図1の2参照）。

【0131】本発明の化合物はこれら（図1の1～6参

照）すべての層に添加することができる。例えば（図1の1、2参照）における電荷輸送層に添加することで正帯電電子写真感光体とする事ができる。

【0132】単層型の正帯電感光体のキャリア発生層に添加することもできる（図1の3、4参照）。これら正帯電感光体に保護層を設ける場合、そこに添加することもできる（図1の2、4、6参照）。キャリア発生層がキャリア輸送層の上にある、いわゆる逆層構成型の正帯電感光体（図1の5、6参照）においては本発明の化合物は電荷発生層や保護層に添加することができる。

【0133】また本発明の化合物は負帯電感光体にも使用することもできる。負帯電感光体に本発明の化合物を使用する場合は正帯電とは逆に中間層やキャリア発生層に添加することが好ましい。負帯電感光体において中間層は接着性ばかりでなく負電荷を速やかに導電性支持体にリークするN型半導体としての役割が期待されており、本発明の化合物の添加により画像欠陥の防止、繰り返し使用時の残留電位の増大防止などが期待できる。

【0134】電子輸送層は本発明の電子輸送物質を適当な溶媒に単独で或いはバインダー樹脂と共に溶解分散せしめたものをアプリケーション、バーコーター、ディップコーター等を用いて塗布、乾燥して形成する事ができる。

【0135】電子輸送層に使用可能なバインダー樹脂としては、例えばポリスチレン、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、ポリカーボネート樹脂、シリコーン樹脂、メラミン樹脂ならびに、これらの繰り返し単位のうちの2つ以上を含む共重合体樹脂が挙げられる。

【0136】またこれらの絶縁性樹脂の他、ポリビニル-N-カルバゾール等の高分子有機半導体が挙げられる。

【0137】電子輸送性物質の分散媒としては、例えばトルエン、キシレン等の炭化水素類；メチレンクロライド、1,2-ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ等のアルコール類及びその誘導体；テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等のエーテル類；ピリジンやジエチルアミン等のアミン類；N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド類等の窒素化合物；その他脂肪酸及びフェノール類；二硫化炭素や磷酸トリエチル等の硫黄、燐化合物等の1種又は2種以上を用いる事ができる。

【0138】電子輸送層中のバインダー樹脂100重量部当たり電子輸送物質は20～200重量部が好ましく、特に好ましくは30～150重量部である。形成される電子輸送層の膜厚は、好ましくは5～30 $\mu\text{m}$ である。また単層機能分離型の電子写真感光体の場合、バインダー：電子輸送物質：電荷発生物質の割合は1～100：1～500：1～500が好ましく、形成される感光層の膜厚は5～50 $\mu\text{m}$ である。

【0139】次に電荷発生層は電荷発生物質を適当な溶媒に単独であるいは上述の電子輸送層に用いたものと同様なバインダー樹脂と共に分散せしめた分散液をディップ塗布、スプレー塗布、ブレード塗布、ロール塗布等によって支持体又は下引き層上に塗布して乾燥させる方法

により設けるもの、または電荷発生物質を支持体又は下引き層上に蒸着したものが用いられる。分散塗布の場合、用いられる溶媒としても前記電子輸送物質の分子分散に於いて用いた分散媒を用いる事ができる。分散にはボールミル、ホモミキサー、サンドミル、超音波分散機、アトライター等が用いられる。

【0140】用いられる電荷発生物質としては公知のどのようなものでも使用できるが、例えばセレン系の無機半導体でも良いが、好ましくは種々のフタロシアニン化合物、アゾ化合物、ピリリウム化合物、ペリレン系化合物、シアニン系化合物、スクアリウム化合物、多環キノン化合物が使用できる。

【0141】本発明の感光体が積層型構成の場合、電荷発生層中にバインダー：電荷発生物質の重量比は0～10：1～50である。以上のようにして形成される電荷発生層の膜厚は、好ましくは0.01～10 $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは0.1～5 $\mu\text{m}$ である。

【0142】次に前記感光層を支持する導電性支持体としては、アルミニウム、ニッケルなどの金属板、金属ドラム、またはアルミニウム、酸化錫、酸化インジウムなどを蒸着したプラスチックフィルム、または導電性物質を塗布した紙、プラスチックフィルム、ドラムを使用する事が出来る。

【0143】また本発明の感光層に於いては、オゾン劣化防止の目的で以下に示すような酸化防止剤を添加する事が出来る。

【0144】(1) ヒンダードフェノール類

(2) ヒンダードアミン類

(3) パラフェニレンジアミン類

(4) ハイドロキノン類

(5) 有機燐化合物類

これらの化合物はゴム、プラスチック、油脂類等の酸化防止剤として知られており、市販品として容易に入手できる。

【0145】また本発明の感光体には、その他、必要により感光層を保護する目的で紫外線吸収剤また感色補正の染料を含有しても良い。

【0146】

【実施例】次に、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明は無論これにより限定されるものではない。尚、本発明実施例に於いて「部」とは「重量部」を表す。

【0147】〔実施例1〕アルミニウムを蒸着したPETフィルム上にポリアミド樹脂「CM8000」（東レ社製）からなる厚さ0.5 $\mu\text{m}$ の中間層を設けた。その上に、X線回折CuK $\alpha$ 特性X線に於けるブラッグ角2 $\theta$ の9.5°、24.1°、27.2°にピークを有するチタニルフタロシアニン1部、シリコーンブチラール樹脂0.5部を分散媒としてメチルイソプロピルケトン50部を用いサンドミルを用いて分散した液をワイヤ

ーバーにて塗布し、膜厚0.3 $\mu$ mの電荷発生層を形成した。次いで表1に示す例示化合物1部とポリカーボネート樹脂「ユーピロンZ-200」（三菱ガス化学社製）2.0部をテトラヒドロフラン（THF）15部に溶解した。これを、電荷発生層上にドクターブレードを用いて塗布し膜厚20 $\mu$ mの電荷輸送層を形成して、実施例感光体1-1～1-20を作製した。

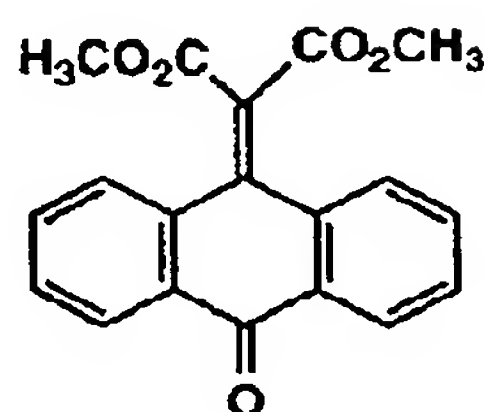
#### 【0148】比較例1-1

例示化合物1-1の代わりに後記化学式（K-1）の比較化合物を用いた以外は実施例1-1と同様にして比較サンプルを作製した。

#### 【0149】

#### 【化61】

### 比較化合物(K-1)



#### 【0150】評価1-1

実施例1-1～1-20及び比較例1-1により得られた電子写真感光体サンプルについて、静電複写試験装置EPA-S100（川口電機社製）を用いて+800Vに帯電させ、10luxの白色光を露光し、表面電位が

半分になるまでの露光量 $E_{1/2}$ （lux・sec）を求め、感度とした。また、10秒間露光後の表面電位を残留電位 $V_r$ （V）とした。結果を表1に示す。

#### 【0151】

#### 【表1】

	例示化合物No.	$V_r$ (V)	$E_{1/2}$ (lux・sec)
実施例1-1	1-1	220	2.11
実施例1-2	1-6	280	1.98
実施例1-3	2-1	195	1.87
実施例1-4	2-2	150	1.52
実施例1-5	3-1	168	1.61
実施例1-6	3-2	124	1.32
実施例1-7	3-4	132	1.40
実施例1-8	4-1	198	1.88
実施例1-9	4-3	156	1.41
実施例1-10	5-1	186	2.05
実施例1-11	5-3	160	1.65
実施例1-12	5-7	125	1.30
実施例1-13	5-10	183	1.95
実施例1-14	5-12	178	1.84
実施例1-15	5-15	111	1.26
実施例1-16	5-16	121	1.31
実施例1-17	5-17	122	1.24
実施例1-18	6-4	167	1.88
実施例1-19	6-7	134	1.46
実施例1-20	6-9	122	1.39
比較例1-1	K-1	459	+400Vに達せず

【0152】表1から明らかなように、本発明の化合物は電子輸送能を有し、高感度、低残留電位な正帯電感光

体を提供することが出来る。

#### 【0153】実施例1-21



円筒形アルミ基体上にポリアミド樹脂「CMS000」（東レ社製）からなる厚さ0.5 $\mu$ mの中間層を設け、その上にX線回折CuK $\alpha$ 特性X線に於けるブラッグ角2 $\theta$ の9.5°、24.1°、27.2°にピークを有するチタニルフタロシアニン1部、シリコーンブチラール樹脂0.5部を分散媒としてメチルイソプロピルケトン50部をサンドミルを用いて分散した液をディップ塗布して膜厚0.3 $\mu$ mの電荷発生層を形成した。次いで例示化合物1-1を1部とポリカーボネート樹脂「ユーピロンZ-200」（三菱ガス化学社製）2.0部をTHF15部に溶解し、電荷発生層上にディップ塗布して膜厚20 $\mu$ mの電荷輸送層を形成し、実施例感光体1-21を作製した。

【0154】実施例1-22及び1-23

実施例1-21に於ける例示化合物1-1の代わりに例示化合物2-1と3-4を用いた他は、実施例1-21と同様にして実施例感光体1-22、1-23を作製した。

【0155】評価1-2

実施例1-21～1-23により得られた電子写真感光体ドラムについて、コニカ（株）社製デジタルコピー「Konica9028」の改造機（帯電極性：正、反転現像）に装着し画像を複写したところ、コントラストが高く原画に忠実でかつ鮮明な複写画像を得た。また5

0.000回の繰り返しでもコントラストが高く鮮明な複写画像が得られた。

【0156】以上のように、本発明の電子輸送物質を用いた電子写真感光体は、従来の電子輸送物質を用いた電子写真感光体と比較して、感度が高く、繰り返し使用時の感光体特性も安定している事が解る。

【0157】〔実施例2〕アルミニウムを蒸着したPETフィルム上にポリアミド樹脂「CMS000」（東レ社製）からなる厚さ0.5 $\mu$ mの中間層を設けた。その上に、X線回折に於けるブラッグ角2 $\theta$ の9.5°、24.1°、27.2°にピークを有するチタニルフタロシアニン1部、シリコーンブチラール樹脂0.5部を分散媒としてメチルイソプロピルケトン50部を用い、サンドミルを用いて分散した液をワイヤーバーを用いて塗布し膜厚0.3 $\mu$ mの電荷発生層を形成した。次いで表1に示す例示化合物1部とポリカーボネート樹脂「ユーピロンZ-200」（三菱ガス化学社製）1.5部をテトラヒドロフラン（THF）10部に溶解した。これを、電荷発生層上にドクターブレードを用いて塗布し膜厚20 $\mu$ mの電荷輸送層を形成して、実施例感光体2-1～2-10を作製した。

【0158】

【表2】

	例示化合物№		例示化合物№
実施例2-1	7-2	実施例2-6	8-6
実施例2-2	7-7	実施例2-7	9-2
実施例2-3	7-8	実施例2-8	9-4
実施例2-4	8-1	実施例2-9	10-2
実施例2-5	8-3	実施例2-10	10-5

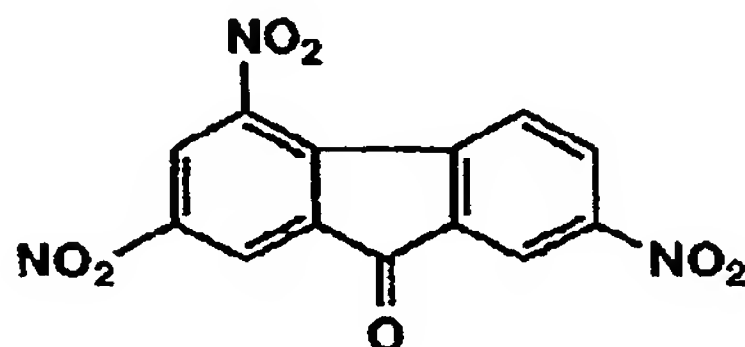
【0159】比較例2-1

例示化合物2-2の変わりに後記化学式（K-2）の比較化合物を用いた以外は実施例2-1と同様にして比較サンプルを作製した。

【0160】

【化62】

(K-2)



【0161】評価2-1

実施例2-1～2-10及び比較例2-1により得られ

た電子写真感光体サンプルについて、静電複写試験装置EPA-8100（川口電機社製）を用いて+800Vに帯電させ、10luxの白色光を露光し、表面電位が半分になるまでの露光量E1/2（lux・sec）を求め、感度とした。また、10秒間露光後の表面電位を残留電位Vr（V）とした。結果を表3に示す。

【0162】

【表3】



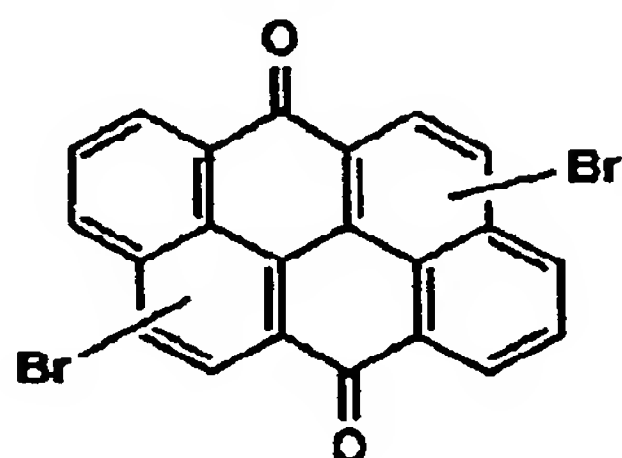
	E 1/2 (lux · sec)	V <sub>r</sub> (V)
実施例 2-1	1.6	68
実施例 2-2	2.2	112
実施例 2-3	1.9	77
実施例 2-4	3.2	158
実施例 2-5	3.8	190
実施例 2-6	3.5	124
実施例 2-7	2.1	93
実施例 2-8	3.4	143
実施例 2-9	2.0	111
実施例 2-10	2.8	123
比較例 2-1	4.2	280

【0163】表3から明らかなように、本発明の化合物は電子輸送能を有し、高感度、低残留電位な正帯電感光体を提供することが出来る。

#### 【0164】実施例2-11

円筒形アルミ基体上にポリアミド樹脂「CM8000」（東レ社製）からなる厚さ0.5 $\mu$ mの中間層を設け、その上にX線回折CuK $\alpha$ 特性X線に於けるブラッグ角2 $\theta$ の9.5°、24.1°、27.2°にピークを有するチタニルフタロシアニン1部、シリコーンブチラール樹脂0.5部を分散媒としてメチルイソプロピルケトン50部をサンドミルを用いて分散した液をディップ塗布して膜厚0.3 $\mu$ mの電荷発生層を形成した。次いで例示化合物8-9を1部とポリカーボネート樹脂「ユーピロンZ-200」（三菱ガス化学社製）1.5部をTHF10部に溶解し、電荷発生層上にディップ塗布して膜厚20 $\mu$ mの電荷輸送層を形成し、実施例感光体2-11を作製した。

#### 【0165】実施例2-12及び2-13



#### ジブロムアンスアンスロン

#### 【0171】比較例3-1

実施例3-1における本発明の化合物11-1を除いて同様に乾燥膜厚25 $\mu$ mの単層感光体を作製した。

#### 【0172】評価

実施例および比較例で得たサンプルについて静電複写試験装置EPA-8100（川口電機社製）を用いて評価した。+6kVのコロナ帯電を5秒間行い帯電能を見る（受容電位V<sub>a</sub>）、つぎに5秒間暗所に放置する（初期

実施例2-11に於ける例示化合物8-9の代わりに例示化合物9-5と10-7を用いた他は、実施例2-21と同様にして実施例感光体2-22、2-23を作製した。

#### 【0166】評価2-2

実施例2-11～2-13により得られた電子写真感光体ドラムについて、コニカ（株）社製デジタルコピー「Konica9028」の改造機（帯電極性：正、反転現像）に装着し画像を複写したところ、コントラストが高く原画に忠実でかつ鮮明な複写画像を得た。また50,000回の繰り返しでもコントラストが高く鮮明な複写画像が得られた。

【0167】以上のように、本発明の電子輸送物質を用いた電子写真感光体は、従来の電子輸送物質を用いた電子写真感光体と比較して、感度が高く、繰り返し使用時の感光体特性も安定している事が解る。

#### 【0168】〔実施例3〕

#### 実施例3-1

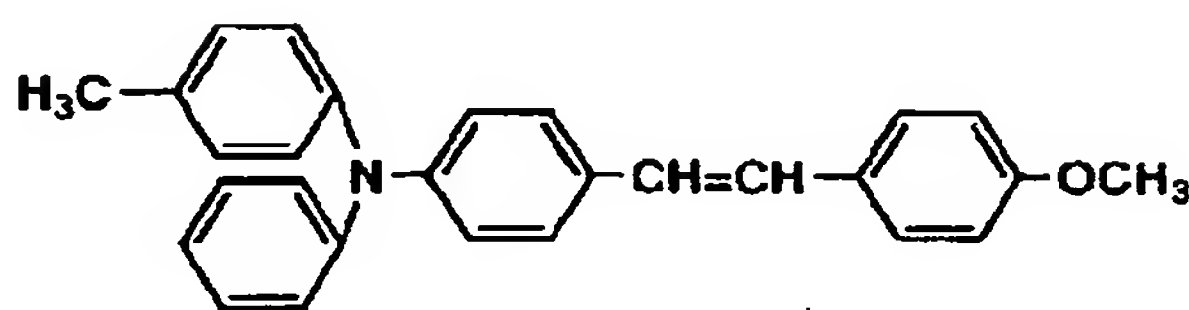
ジブロムアンスアンスロン2.0gとポリカーボネート樹脂「ユーピロンZ-200」（三菱瓦斯化学）5.0gをジクロルエタン溶媒中でボールミルで分散した。ついで組成が電荷発生物質としての顔料6%（重量%）、ポリカーボネート樹脂50%、下記のホール輸送剤（PCTM1）30%、本発明の化合物11-1、14%になるように塗布液を調製しアルミニウムを蒸着したポリエステルフィルム上に乾燥膜厚25 $\mu$ mになるように塗布し単層感光体とした。

#### 【0169】実施例3-2～3-10

実施例3-1使用した例示化合物11-1の代わりに例示化合物11-2～11-10を用いた他は、実施例3-1と同様にして実施例感光体3-2～3-10を作製した。

#### 【0170】

#### 〔化63〕



#### PCTM1

電位V<sub>i</sub>）。ついで8luxの白色光を照射し表面電位が初期電位V<sub>i</sub>の半分になるまでの露光量E 1/2 (lux · sec)を求め感度とした。

#### 【0173】

#### 〔表4〕

	V <sub>a</sub>	V <sub>i</sub>	E 1/2
実施例 3-1	750	610	2.2
実施例 3-2	740	605	2.5
実施例 3-3	760	615	2.6
実施例 3-4	750	600	2.3
実施例 3-5	730	600	2.4
実施例 3-6	770	620	3.1
実施例 3-7	775	630	3.3
実施例 3-8	780	650	3.5
実施例 3-9	775	640	3.2
実施例 3-10	790	630	3.1
比較例 3-1	800	700	10.8

## 【0174】実施例3-11

アルミニウムを蒸着したポリエステルフィルム上にY型チタニルフタロシアニン（特開昭64-17066号）1部、シリコーンブチラル樹脂0.5部、分散媒として酢酸トブチル50部をサンドミルを使用して分散した液をワイヤーバーを使って塗布し厚さ0.3 $\mu$ mの電荷発生層を形成した。ついで例示化合物11-1を1部とポリカーボネート樹脂「ユピロンZ-200」（三菱瓦斯化学）1.5部を1,2-ジクロルエタン10部に溶解し、電荷発生層上にドクターブレードを使用して塗布し膜厚22 $\mu$ mの電荷輸送層を形成し本発明の感光体サンプルとした。

## 【0175】実施例3-12～3-20

実施例3-11における本発明の化合物11-1に代えて本発明の例示化合物11-2～11-10を使用して同様に機能分離型積層感光体を作製した。

## 【0176】評価

実施例で得たサンプルについて静電複写試験装置EPA-8100（川口電機社製）を用いて評価した。+6kVのコロナ帯電を5秒間行い帯電能を見る（受容電位V<sub>a</sub>）、つぎに5秒間暗所に放置する（初期電位V<sub>i</sub>）。ついで81 $\mu$ sの白色光を照射し表面電位が初期電位V<sub>i</sub>の半分になるまでの露光量E1/2（lux $\cdot$ sec）を求め感度とした。

## 【0177】

## 【表5】

	V <sub>a</sub>	V <sub>i</sub>	E 1/2
実施例 3-11	1200	1010	2.3
実施例 3-12	1250	1030	2.6
実施例 3-13	1260	1020	2.5
実施例 3-14	1220	1005	2.3
実施例 3-15	1190	980	2.4
実施例 3-16	1280	1050	2.8
実施例 3-17	1290	1060	2.9
実施例 3-18	1300	1080	3.1
実施例 3-19	1280	1060	2.9
実施例 3-20	1270	1040	2.7

## 【0178】結果

本発明の化合物を使用した感光体はいずれも高い受容電位、優れた感度特性を示す。

【0179】この事は本発明の縮合多環化合物が優れた電子輸送性を有する事を示す。

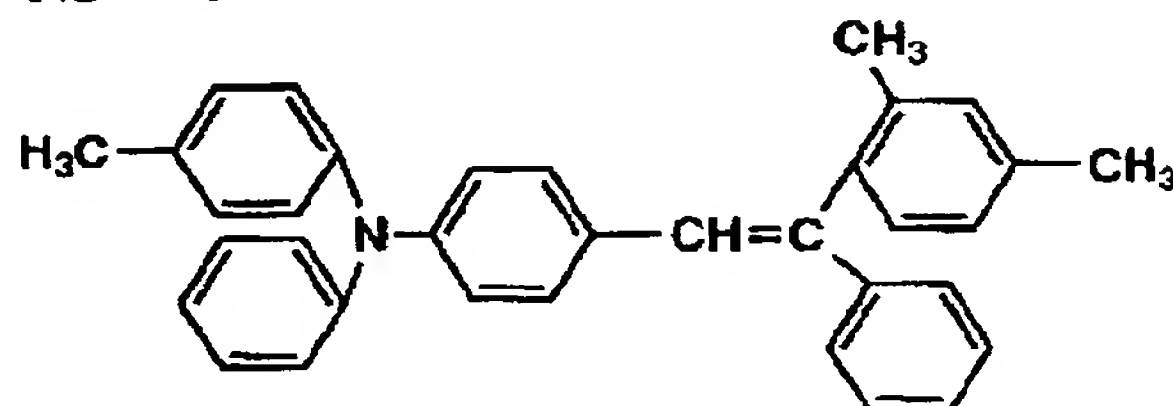
## 【0180】〔実施例4〕

## 実施例4-1

ジブロムアンスアンスロン2.0gとポリカーボネート樹脂「ユピロンZ-200」（三菱瓦斯化学）5.0gをジクロルエタン溶媒中でボールミルで分散した。ついで組成が上記電荷発生物質としての顔料6%（重量%、以下何れも同じ）、ポリカーボネート樹脂50%、下記のホール輸送剤（PCTM2）30%、本発明の化合物12-1が14%になるように塗布液を調製し、アルミニウムを蒸着したポリエステルフィルム上に乾燥膜厚25 $\mu$ mになるように塗布し単層感光体とした。

## 【0181】

## 【化64】



PCTM2

## 【0182】実施例4-2～4-10

実施例4-1における本発明の化合物12-1に代えて本発明の化合物12-2～12-10を使用して同様に単層感光体を作製した。

## 【0183】比較例4-1

実施例4-1における本発明の化合物12-1を除いて同様に乾燥膜厚25 $\mu$ mの単層感光体を作製した。

## 【0184】評価

実施例および比較例で得たサンプルについて静電複写試験装置EPA-8100（川口電機社製）を用いて評価した。+6kVのコロナ帯電を5秒間行ったのち、5秒間暗所に放置する。ついで81 $\mu$ sの白色光を照射し表面電位が初期電位V<sub>i</sub>の半分になるまでの露光量E1/2（lux $\cdot$ sec）を求め感度とした。

## 【0185】

## 【表6】

	E 1/2
実施例 4-1	5.0
実施例 4-2	3.0
実施例 4-3	5.0
実施例 4-4	5.5
実施例 4-5	2.8
実施例 4-6	3.2
実施例 4-7	4.5
実施例 4-8	2.8
実施例 4-9	6.1
実施例 4-10	10.8

## 【0186】実施例4-11

アルミニウムを蒸着したポリエステルフィルム上にY型チタニルフタロシアニン（特開昭64-17066号）1部、シリコーンブチラル樹脂0.5部、分散媒として酢酸1-ブチル50部をサンドミルを使用して分散した液をワイヤーバーを使って塗布し厚さ0.3 $\mu$ mの電荷発生層を形成した。ついで例示化合物12-11 1部とポリカーボネート樹脂「ユーピロンZ-200」

（三菱瓦斯化学）1.5部を1,2-ジクロロエタン10部に溶解し、電荷発生層上にドクターブレードを使用して塗布し膜厚22 $\mu$ mの電荷輸送層を形成し本発明の感光体サンプルとした。

## 【0187】実施例4-12～4-16

実施例4-11における本発明の例示化合物12-11に代えて本発明の化合物12-12～12-16を使用して同様に機能分離型積層感光体を作製した。

## 【0188】評価

実施例および比較例で得たサンプルについて静電複写試験装置EPA-8100（川口電機社製）を用いて評価した。+6kVのコロナ帯電を5秒間行い帯電能を見る（受容電位Va）、つぎに5秒間暗所に放置する（初期電位Vi）。ついで81uxの白色光を照射し表面電位が初期電位Viの半分になるまでの露光量E1/2（lux・sec）を求め感度とした。

## 【0189】

## 【表7】

	例示化合物 No.	Va	Vi	E 1/2
実施例 4-11	12-11	+1250	1020	6.0
実施例 4-12	12-12	+1280	1050	2.9
実施例 4-13	12-13	+1240	1005	3.0
実施例 4-14	12-14	+1200	1090	7.5
実施例 4-15	12-15	+1310	1110	5.5
実施例 4-16	12-16	+1280	1180	3.5

【0190】本発明の化合物を使用した感光体はいずれも高い受容電位、優れた感度特性を示す。

【0191】この事は本発明のアンスロン誘導体が優れた電子輸送性を有する事を示す。

## 【0192】〔実施例5〕

## 実施例5-1

アルミニウムを蒸着したPETフィルム上に、CuK $\alpha$ 特性X線に対するブラッグ角2 $\theta$ の9.5°、24.1°、27.2°にピークを有するチタニルフタロシアニン1部、シリコーンブチラル樹脂0.5部、メチルイソプロピルケトン50部をサンドミルを用いて分散した液をワイヤーバーを用いて塗布し、膜厚0.3 $\mu$ mの電荷発生層を形成した。次いで例示化合物13-4 2部とポリカーボネート樹脂「ユーピロンZ-200」

（三菱ガス化学社製）2.5部を1,2-ジクロロエタン15部に溶解した液を電荷発生層上にドクターブレードを用いて塗布して膜厚18 $\mu$ mの電荷輸送層を形成し、実施例感光体5-1を作製した。

## 【0193】実施例5-2～5-6

例示化合物13-4の代わりに表8に示す例示化合物を用いた他は実施例5-1と同様にして実施例感光体5-2～5-6を作製した。

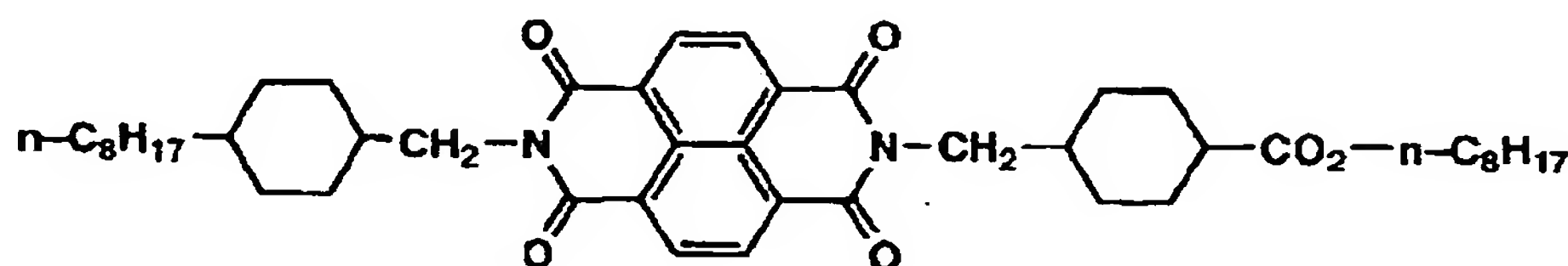
## 【0194】比較例5-1

例示化合物13-4の代わりに下記の比較化合物（K-3）を用いた他は実施例5-1と同様にして比較例感光体を作製した。

## 【0195】

## 【化65】

## (K-3)



## 【0196】評価5-1

実施例5-1～5-6及び比較例5-1により得られた

電子写真感光体サンプルについて、静電複写試験装置EPA-8100（川口電機社製）を用いて+800Vに

帯電させ、10 luxの白色光を露光し、表面電位が半分となるのに必要な露光量 $E_{1/2}$  (lux・sec)を求め、感度とした。また、10秒間露光後の表面電位

を残留電位 $V_r$  (V)とした。結果を表8に示す。

【0197】

【表8】

	例示化合物No	$E_{1/2}$ (lux・sec)	$V_r$ (V)
実施例5-1	13-4	2.2	158
実施例5-2	13-5	1.7	156
実施例5-3	13-9	2.1	171
実施例5-4	13-10	1.5	128
実施例5-5	13-13	1.7	132
実施例5-6	13-19	1.8	146
比較例5-1	K-3	8.0	320

【0198】表8から明らかなように、本発明の化合物は電子輸送能を有し、高感度、低残留電位の正帯電用感光体を提供する事が出来る。

【0199】実施例5-7

円筒形アルミ基体上にポリアミド樹脂「CMS000」（東レ社製）からなる厚さ0.5  $\mu$ mの中間層を設けた。その上に、CuK $\alpha$ 特性X線に対するブラッグ角 $2\theta$ の9.5°、24.1°、27.2°にピークを有するチタニルフタロシアニン1部、シリコーンブチラル樹脂0.5部、メチルイソプロピルケトン50部をサンドミルを用いて分散した液をディップ塗布して膜厚0.3  $\mu$ mの電荷発生層を形成した。次いで、例示化合物13-5 2部とポリカーボネート樹脂「ユーピロンZ-200」（三菱ガス化学社製）2.5部を1,2-ジクロロエタン15部に溶解した液を電荷発生層上にディップ塗布して膜厚20  $\mu$ mの電荷輸送層を形成し、実施例感光体5-7を作製した。

【0200】実施例5-8

実施例5-7に於ける例示化合物13-5を13-13に代えた他は、実施例5-7と同様にして実施例感光体5-8を作製した。

【0201】評価5-2

実施例5-7、8により得られた電子写真感光体ドラムについて、コニカ（株）社製デジタルコピー「Konica 9028」の改造機（帯電極性：正、反転現像）に装着し画像を複写したところ、コントラストが高く原画

に忠実でかつ鮮明な複写画像を得た。また5,000回の繰り返してもコントラストが高く鮮明な複写画像が得られた。

【0202】以上のように、本発明の電子輸送物質を用いた電子写真感光体は、従来の電子輸送物質を用いた電子写真感光体と比較して、感度が高く、繰り返し使用時の感光体特性も安定していることがわかる。

【0203】〔実施例6〕

実施例6-1～6-10

アルミニウムを蒸着したPETフィルム上にポリアミド樹脂「CMS000」（東レ社製）からなる厚さ0.5  $\mu$ mの中間層を設けた。その上に、X線回折に於けるブラッグ角 $2\theta$ の9.5°、24.1°、27.2°にピークを有するチタニルフタロシアニンに1部、シリコーンブチラル樹脂0.5部を分散媒としてメチルイソプロピルケトン50部をサンドミルを用いて分散した液をワイヤーバーを用いて塗布し膜厚0.3  $\mu$ mの電荷発生層を形成した。次いで表9に示す例示化合物1部とポリカーボネート樹脂「ユーピロンZ-200」（三菱ガス化学社製）1.5部をテトラヒドロフラン（THF）10部に溶解した。これを、電荷発生層上にドクターブレードを用いて塗布し膜厚20  $\mu$ mの電荷輸送層を形成して、実施例感光体6-1～6-10を作製した。

【0204】

【表9】

	例示化合物No		例示化合物No
実施例6-1	14-1	実施例6-6	14-12
実施例6-2	14-2	実施例6-7	14-13
実施例6-3	14-5	実施例6-8	14-16
実施例6-4	14-6	実施例6-9	14-17
実施例6-5	14-8	実施例6-10	14-18



## 【0205】比較例6-1

例示化合物14-1の代わりに前記化学式(K-2)の比較化合物を用いた以外は実施例6-1と同様にして比較サンプルを作製した。

## 【0206】評価6-1

実施例6-1～6-10及び比較例1により得られて電子写真感光体サンプルについて、静電複写試験装置EPA-8100(川口電機社製)を用いて+800Vに帯電させ、10luxの白色光を露光し、表面電位が半分になるまでの露光量 $E_{1/2}$ (lux・sec)を求め、感度とした。また、10秒間露光後の表面電位を残留電位 $V_r$ (V)とした。結果を表10に示す。

## 【0207】

【表10】

	$E_{1/2}$ (lux・sec)	$V_r$ (V)
実施例6-1	1.0	90
実施例6-2	1.5	100
実施例6-3	2.0	105
実施例6-4	2.0	113
実施例6-5	1.5	98
実施例6-6	2.2	110
実施例6-7	2.5	113
実施例6-8	2.6	118
実施例6-9	2.0	106
実施例6-10	2.4	111
比較例6-1	4.2	280

## 【0208】実施例6-11

円筒形アルミ基体上にポリアミド樹脂「CM8000」(東レ社製)からなる厚さ0.5 $\mu$ mの中間層を設け、その上にX線回折に於けるブラッグ角 $2\theta$ の9.5°、24.1°、27.2°にピークを有するチタニルフタロシアニン1部、シリコーンブチラル樹脂0.5部を分散媒としてメチルイソプロピルケトン50部をサンドミルを用いて分散した液をディップ塗布して膜厚0.3 $\mu$ mの電荷発生層を形成した。次いで例示化合物14-11を1部とポリカーボネート樹脂「ユーピロンZ-200」(三菱ガス化学社製)1.5部をTHF10部

に溶解し、電荷発生層上にディップ塗布して膜厚20 $\mu$ mの電荷輸送層を形成し、実施例感光体6-11を作製した。

## 【0209】実施例6-12

実施例6-11に於ける例示化合物14-11を14-14に変えた他は、実施例6-11と同様にして実施例感光体6-12を作製した。

## 【0210】実施例6-13

実施例6-11に於ける例示化合物14-11を14-20に変えた他は、実施例6-11と同様にして実施例感光体6-13を作製した。

## 【0211】実施例6-14

実施例6-11に於ける例示化合物14-11を14-25に変えた他は、実施例7-11と同様にして実施例感光体6-14を作製した。

## 【0212】評価6-2

実施例6-11～6-14により得られた電子写真感光体ドラムについて、コニカ(株)社製デジタルコピー「Konica9028」の改造機(帯電極性:正、反転現像)に装着し画像を複写したところ、コントラストが高く原画に忠実でかつ鮮明な複写画像を得た。また50,000回の繰り返しでもコントラストが高く、鮮明な複写画像が得られた。

## 【0213】〔実施例7〕

## 実施例7-1～7-10

アルミニウムを蒸着したPETフィルム上にポリアミド樹脂「CM8000」(東レ社製)からなる厚さ0.5 $\mu$ mの中間層を設けた。その上に、X線回折に於けるブラッグ角 $2\theta$ の9.5°、24.1°、27.2°にピークを有するチタニルフタロシアニンに1部、シリコーンブチラル樹脂0.5部を分散媒としてメチルイソプロピルケトン50部をサンドミルを用いて分散した液をワイヤーバーを用いて塗布し、膜厚0.3 $\mu$ mの電荷発生層を形成した。次いで表12に示す例示化合物1部とポリカーボネート樹脂「ユーピロンZ-200」(三菱ガス化学社製)1.5部をテトラヒドロフラン(THF)10部に溶解した。これを、電荷発生層上にドクターブレードを用いて塗布し膜厚20 $\mu$ mの電荷輸送層を形成して、実施例感光体7-1～7-10を作製した。

## 【0214】

【表11】

	例示化合物No.		例示化合物No.
実施例7-1	15-1	実施例7-6	15-14
実施例7-2	15-5	実施例7-7	15-17
実施例7-3	15-7	実施例7-8	15-18
実施例7-4	15-9	実施例7-9	15-19
実施例7-5	15-12	実施例7-10	15-20

## 【0215】比較例7-1

例示化合物15-1の代わりに前記化学式(K-2)の比較化合物を用いた以外は実施例7-1と同様にして比較サンプルを作製した。

## 【0216】評価7-1

実施例7-1～7-10及び比較例7-1により得られて電子写真感光体サンプルについて、静電複写試験装置EPA-8100(川口電機社製)を用いて+800Vに帯電させ、10luxの白色光を露光し、表面電位が半分になるまでの露光量 $E_{1/2}$ (lux・sec)を求め、感度とした。また、10秒間露光後の表面電位を残留電位 $V_r$ (V)とした。結果を表13に示す。

## 【0217】

【表12】

	$E_{1/2}$ (lux・sec)	$V_r$ (V)
実施例7-1	3.7	146
実施例7-2	3.1	132
実施例7-3	1.5	69
実施例7-4	2.0	121
実施例7-5	1.8	83
実施例7-6	2.1	92
実施例7-7	2.8	128
実施例7-8	2.6	134
実施例7-9	3.5	152
実施例7-10	3.8	157
比較例7-1	4.2	280

## 【0218】実施例7-11

円筒形アルミ基体上にポリアミド樹脂「CM8000」(東レ社製)からなる厚さ0.5 $\mu$ mの中間層を設け、その上にX線回折に於けるブラッグ角 $2\theta$ の9.5°、24.1°、27.2°にピークを有するチタニルフラシアニン1部、シリコーン-ブチラル樹脂0.5部を分散媒としてメチルイソプロピルケトン50部をサンドミルを用いて分散した液をディップ塗布して膜厚0.3 $\mu$ mの電荷発生層を形成した。次いで例示化合物15-8を1部とポリカーボネート樹脂「ユーピロンZ-200」(三菱ガス化学社製)1.5部をTHF10部に溶解し、電荷発生層上にディップ塗布して膜厚20 $\mu$ m

の電荷輸送層を形成し、実施例感光体7-11を作製した。

## 【0219】実施例7-12

実施例7-11に於ける例示化合物15-8を15-4に変えた他は、実施例7-11と同様にして実施例感光体7-12を作製した。

## 【0220】実施例7-13

実施例7-11に於ける例示化合物15-8を15-10に変えた他は、実施例7-11と同様にして実施例感光体7-13を作製した。

## 【0221】実施例7-14

実施例7-11に於ける例示化合物15-8を15-15に変えた他は、実施例7-11と同様にして実施例感光体7-14を作製した。

## 【0222】評価7-2

実施例7-11～7-14により得られた電子写真感光体ドラムについて、コニカ(株)社製デジタルコピー「Konica9028」の改造機(帯電極性:正、反転現像)に装着し画像を複写したところ、コントラストが高く原画に忠実でかつ鮮明な複写画像を得た。また50,000回の繰り返しでもコントラストが高く鮮明な複写画像が得られた。

【0223】以上のように、本発明の電子輸送物質を用いた電子写真感光体は、従来の電子輸送物質を用いた電子写真感光体と比較して、感度が高く、繰り返し使用時の感光体特性も安定している事が解る。

## 【0224】

【発明の効果】本発明により、電子輸送能を有する新規な本発明の電子輸送物質を用いて高感度且つ残留電位が小さく、更に繰り返し使用してもそれらの特性が変化しない耐久性に優れた電子写真感光体を提供する事ができた。

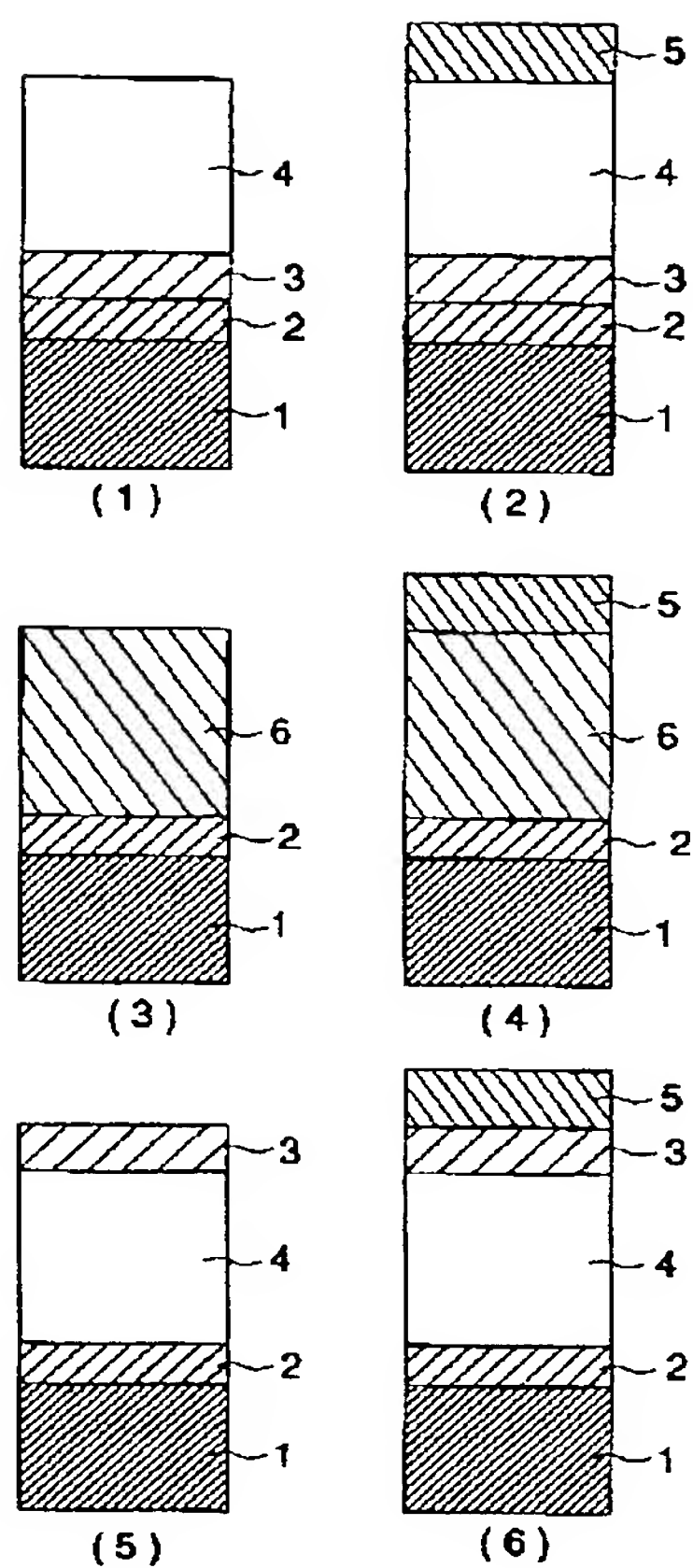
## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係わる代表的電子写真感光体の構成断面図。

## 【符号の説明】

- 1 支持体
- 2 中間層
- 3 電荷発生層
- 4 電荷輸送層
- 5 保護層
- 6 感光層(電荷発生物質+電荷輸送物質層)

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 友子  
東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内

(72)発明者 渡邊 一雅  
東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内

(72)発明者 裴 元虎  
東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**